

SÉRIE E
N° D'ORDRE : 116

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD CHEMINAT

Ingénieur chimiste E.N.S.C.C.

Licenciées-Sciences

ÉTUDE DE DIVERS ALCOOLS

α, β - ÉTHYLÉNIQUES β, β - DIPHÉNYLÉS.

Soutenue le **19 DEC.** 1969 devant la commission d'examen ;

M. R. RAMBAUD	<i>Président</i>
M. P. CADIOT	} Membres du Jury
M. R. VESSIÈRE	
M. P. MARTINET	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0028

SÉRIE E
N° D'ORDRE : 116

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD CHEMINAT

Ingénieur chimiste E.N.S.C.C.

Licenciées-Sciences

ÉTUDE DE DIVERS ALCOOLS

α , β - ÉTHYLÉNIQUES β , β - DIPHÉNYLÉS.

Soutenue le 19 DEC. 1969 devant la commission d'examen ;

M. R. RAMBAUD	Président
M. P. CADIOT	} Membres du Jury
M. R. VESSIÈRE	
M. P. MARTINET	

SERIE 2
100-100000-100

THESIS

PRESENTED

TO THE FACULTY OF SCIENCES
OF THE UNIVERSITY OF CLEVELAND

FOR DEGREE

OF SCIENCE

DOCTOR OF SCIENCE

BY

BERNARD CHENINAT



STUDY OF THE PHYSICAL
PROPERTIES OF THE

UNIVERSITY OF CLEVELAND

IN THE
FACULTY OF SCIENCES
OF THE UNIVERSITY OF CLEVELAND
FOR DEGREE OF SCIENCE

PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES

Année scolaire 1969-1970

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P.
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
Mle BERTHET Ginette	Physique	T.P.
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	T.P.
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	T.P.
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T.P.
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P.
M. SAUREL Jean	Physique	T.P.
M. VIALARD André	Chimie	T.P.
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T

PROFESSEURS

M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis	Mathématiques
-------------------	---------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
M ^{le} DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique (I.U.T.)
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ARIBAUD François	Mathématiques Pures
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLE Y G.	Psycho-physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie électrique (I.U.T.)
M. PRORIO L	Génie électrique (I.U.T.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques Pures
M. ROCHE Guy	Génie électrique (I.U.T.)
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques Appliquées

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

TABLE 1

1	...
2	...
3	...
4	...
5	...
6	...
7	...
8	...
9	...
10	...
11	...
12	...
13	...
14	...
15	...
16	...
17	...
18	...
19	...
20	...

TABLE 2

1	...
2	...
3	...
4	...
5	...
6	...
7	...
8	...
9	...
10	...
11	...
12	...
13	...
14	...
15	...
16	...
17	...
18	...
19	...
20	...

TABLE 3

...

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON MAITRE

Monsieur René RAMBAUD

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Clermont-Ferrand

Hommage de respect et de reconnaissance.

Nous avons effectué nos recherches dans le Laboratoire de Chimie Organique I de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur le Professeur RAMBAUD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie.

Nous témoignons à Monsieur le Professeur RAMBAUD l'expression de notre profonde gratitude pour ses précieux conseils et la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur CADIOT qui a bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury.

Nous assurons Monsieur VESSIERE, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont, de notre reconnaissance, pour les conseils particulièrement judicieux qu'il nous a toujours si aimablement prodigués.

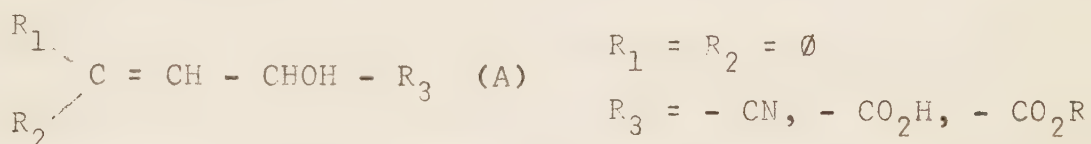
Notre gratitude s'adresse également à Monsieur MARTINET, Professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu faire partie de notre jury et nous conseiller utilement dans l'élaboration de ce travail.

ETUDE DE DIVERS

ALCOOLS α, β - ETHYLENIQUES β, β - DIPHENYLES.

INTRODUCTION

Nous avons préparé, par condensation de la diphenyl acroléine (*) à l'acide cyanhydrique, la cyanhydrine et les dérivés de formule générale :

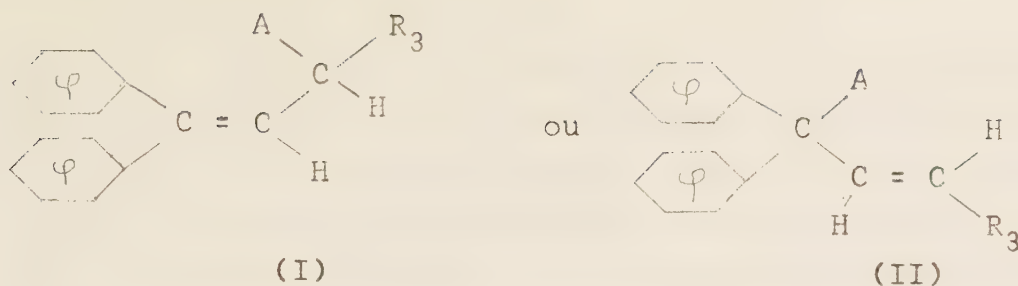


Il était, en effet, intéressant d'étudier les réactions d'isomérisation ou de substitution auxquelles ces dérivés pouvaient se prêter.

Divers composés du type (A) avaient fait l'objet de recherches : VAN DER SLEEN (1), LOBRUY DE BRUYN (2), R. RAMBAUD (3) se sont intéressés à l'un des plus simples, le nitrile vinylglycolique ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$). FITTIG et SCHAAK (4, 5) ont fait la synthèse de produits correspondant à son homologue supérieur ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$). Le nitrile diméthylé ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) et ses dérivés ont été obtenus par FITTIG et GEISLER (6). Le Phényl-4 hydroxy-2 butène-3 nitrile ($\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{H}$) et l'acide correspondant ont été préparés par PEINE (7), PINNER (8), FITTIG (9), ERLLENMEYER (10) et étudiés par J. BOUCAULT (11). Des dérivés diphenylés que nous nous proposons d'atteindre, seul l'acide (12) avait fait l'objet d'une brève mention dans la littérature.

L'introduction, dans le squelette carboné de ces composés particulièrement simples, de deux groupements phényles terminaux donne lieu à une double possibilité de conjugaison. On pouvait se demander, alors laquelle des deux structures :

(*) Cette matière première nous a été gracieusement fournie par les Ets. ROUSSEL-UCLAF, auxquels nous adressons l'expression de notre bien vive gratitude.



(A : OH, Cl, OCOCH₃, OC₂H₅ ; R₃ = -CN, -CO₂H, -CO₂R)
apporterait à la molécule la stabilité la plus grande.

Nos produits de base : nitrile, acide, esters ont la structure (I) : ils s'apparentent au diphényl-1,1 éthylène (*). Il ne fait aucun doute que la planéité parfaite de la molécule de diphényl éthène étant stériquement gênée, les phénomènes de résonance s'en trouvent atténués. (16)

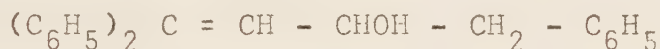
Nous pouvions ainsi nous attendre, au moins dans certains cas, à observer la naissance de produits transposés (II), dénués de conjugaison entre noyaux et double liaison éthylénique. En effet, le diphényl éthyl carbinol, source, comme on le sait, de diphényl propènes (17) par simple distillation sous pression atmosphérique, ne se déshydrate pas exclusivement en diphényl-1,1 propène-1 : (C₆H₅)₂C = CH - CH₃. Cet hydrocarbure solide est accompagné, en petite quantité, d'un isomère liquide qu'on estime être le diphényl-1,1 propène-2 :



L'expérience nous a cependant montré que, dans notre série, la double liaison éthylénique reste plus volontiers conjuguée aux noyaux qu'elle ne migre au sein de la chaîne carbonée.

(*) C.A. COULSON et J. JACOB (13) ont montré que, dans cet hydrocarbure, les liaisons entre noyaux aromatiques et carbone doublement lié offraient un caractère partiellement éthylénique, bien que les noyaux ne puissent être coplanaires (14,15) (le plan de l'un fait un angle de 30° avec celui de l'autre).

Certains de nos dérivés - les composés halogénés tout particulièrement - se sont révélés fort instables, et leur étude n'a pu, de ce fait, donner lieu à tous les développements souhaités. Aussi bien, avons-nous étendu le champ de nos recherches aux alcools de type (A) pour lesquels R_3 se réduit à un reste hydrocarboné. Nous les avons obtenus par action de magnésiens appropriés sur la diphenyl acroléine ; leur comportement en milieu acide, les éventuelles migrations intramoléculaires d'hydrogène dont, en milieu basique, ils pouvaient être le siège, semblaient offrir un intéressant sujet d'études. Deux seuls d'entre eux ($R_3 = CH_3$ (19), $R_3 = \emptyset$ (20, 21, 22) avaient été décrits, issus d'ailleurs de préparations particulières. Leur déshydratation, en diphenylbutadiène (23, 24, 25, 26) pour le premier, en dérivé indénique (27, 28, 29) pour le second avait été signalée ; de même le triphenylbutadiène (30) que nous obtenons à partir du triphenyl-1,4,4 butène-3 ol-2 :



avait déjà été mentionné.

Des systèmes allyliques à 3 centres, tels que les précédents, ont été fréquemment étudiés ; la synthèse de molécules à 5 centres a été moins souvent réalisée. En condensant sur la diphenyl acroléine le magnésien du chlorure de vinyle, ceux du bromopropène et du diphenyl bromoéthylène, nous avons préparé des alcools diéthyléniques particulièrement réactifs, donnant lieu, en milieu acide, à une transposition aisée. Il nous a été ainsi possible de déterminer l'influence exercée par la présence de deux noyaux aromatiques géminés en comparant nos réactions à celles d'autres molécules moins (31) ou autrement (31, 32, 33, 34, 35, 36) substituées.

Cette étude nous a, en outre, donné l'occasion d'atteindre des carbures polyéthyléniques inédits.

L'exposé qui suit se divise en deux parties :

- La première débute par une vue d'ensemble des méthodes grâce auxquelles nous nous sommes procurés nos divers alcools α , β -éthyléniques β,β -diphénylés. Elle se poursuit par l'étude des réactions de ces alcools et celle des composés qui en proviennent. Nous avons essayé, chaque fois que cela a été possible, d'interpréter les mécanismes de formation de ces produits. Nous y exposons les raisonnements de nature à justifier la structure qui leur est attribuée, celle-ci ayant été précisée par l'examen des spectres infrarouge, ultraviolet et de R.M.N.

Des tableaux récapitulatifs la terminent faisant état des substances dont nous avons réalisé la synthèse.

- La deuxième partie est plus spécialement réservée à l'exposé de certains détails expérimentaux, à la description de modes opératoires particuliers et des divers spectres.

o
o o
o

PREMIERE PARTIE

PREMIERE PARTIE

Figure 6

[illegible]
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{R}$$

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 NITRILE.

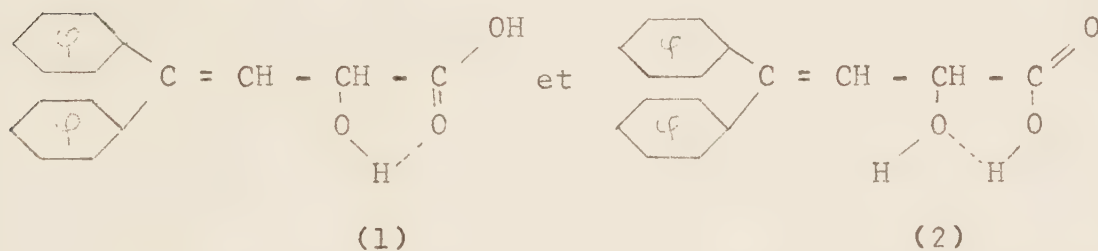
Le nitrile $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CN$ constitue la matière première, à partir de laquelle nous avons pu nous procurer l'acide et les esters correspondants.

La méthode qui nous a donné les résultats les plus avantageux comporte tout d'abord une hydrolyse du nitrile en

milieu acide fort (mélange $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$). Cette réaction donne (Rdt = 90 %) l'amide-alcool $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CONH}_2$. Un peu d'acide-alcool l'accompagne (Rdt inférieur à 5 %).

Le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 amide est, à son tour, hydrolysé en milieu acide faible (acide oxalique). L'acide α -alcool $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$ qui se forme dans ces conditions, est isolé avec un rendement acceptable (Rdt = 50 %). En présence d'acide fort, il subirait une transposition intramoléculaire ; nous reviendrons sur ce point lorsque nous étudierons son comportement en milieu acide et basique.

Le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque aurait pu être chélaté, et exister sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :



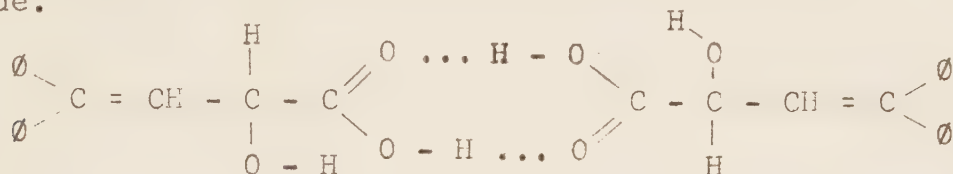
Il s'apparenterait, en celà, à l'acide lactique (43,44). G. DOUHERET (45) a montré que ce dernier et le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque, dont nous lui avons donné un échantillon, présentent d'ailleurs une acidité comparable (respectivement $p_K = 5,03$ et $5,00$ en milieu hydrométhanolique à 60 % de méthanol).

On observe nettement dans le spectre infrarouge de notre produit (réalisé dans CCl_4), les bandes à 3623 cm^{-1} et 3546 cm^{-1} caractéristiques des groupements OH libres appartenant respectivement aux fonctions alcool et acide. Deux autres bandes, qui se situent à 3497 cm^{-1} et 3425 cm^{-1} (OH lié), voient leurs intensités relatives diminuer par dilution. Elles sont

donc dues à des liaisons hydrogène intermoléculaires, et non à des liaisons intramoléculaires telles qu'en présenteraient des chélates (46). Deux dernières bandes, à 2976 cm^{-1} et 2857 cm^{-1} , subsistent à faible concentration (10^{-3} mole l^{-1}). Elles correspondraient (47) à la forme dimère de l'acide-alcool.

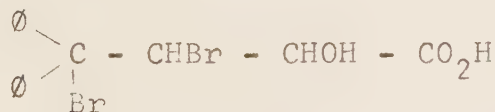
Il ne nous est pas possible d'affirmer l'existence de liaisons intramoléculaires éventuelles, telles qu'en présentent les formules (1) ou (2). Les bandes correspondantes pourraient cependant se situer dans le domaine des vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ et seraient, de ce fait - même si elles existaient - difficiles à mettre en évidence (47).

Il y a lieu de signaler que la fréquence de la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ dans le spectre I.R. de notre acide-alcool est basse (1709 cm^{-1}). Ce dernier point serait en faveur d'une formule dimère attribuable au diphenyl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque.

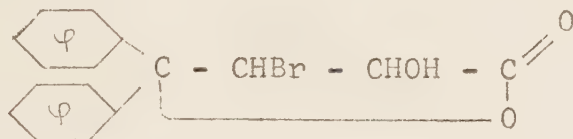


Le caractère insaturé de notre amide-alcool et de notre acide-alcool ne peut être caractérisé par la formation d'un composé d'addition dibromé. L'un et l'autre donnent le même dérivé monohalogéné de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$; la réaction s'accompagne d'un dégagement d'acide bromhydrique. Nous expliquons ce fait comme suit :

L'acide diphenyl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque fixerait, dans un premier temps, du brome sur sa double liaison pour donner :



Dans un deuxième temps, en raison, principalement d'effets stériques, se produirait une réaction classique chez les acides γ -bromés (48) : l'élimination de l'acide bromhydrique ; il ne fait aucun doute qu'une lactone α -hydroxylée β -bromée γ,γ -diphénylée en résulte :



ainsi que le prouvent les divers spectres réalisés sur les cristaux obtenus.

Dans le cas du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 amide, la fonction amide est totalement hydrolysée en acide, lors de la recristallisation en milieu hydro-alcoolique.

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 OATES D'ALCOYLE.

Nous avons cherché à préparer de diverses manières les esters méthylique et éthylique du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque.

Le seul procédé qui nous ait permis d'atteindre ces composés exempts de tout sous-produit, consiste à mettre en contact, en suspension benzénique chaude, le sel d'argent de l'acide-alcool et, selon le cas, l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle.

Le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oate de méthyle est cristallisé. Son homologue éthylique est liquide.

Les méthodes généralement génératrices d'esters hydroxylés, soit à partir du nitrile (cf. pages 48 et 52), soit à partir de l'acide, nous ont constamment donné des mélanges indésirables de composés non alcooliques, la fonction hydroxyle étant l'objet, la plupart du temps, de réactions annexes de substitution qui se superposent à la réaction d'estérification.

L'estérification directe, à chaud, du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque, lorsqu'on la catalyse par un peu d'acide de benzène sulfonique, ne se révèle pas, par exemple, productrice d' α -hydroxy esters.

a) avec l'éthanol, l'eau née de la réaction étant éliminée par entraînement azéotropique au benzène, le produit obtenu est principalement le diphényl-4,4 éthoxy-2 butène-3 oate d'éthyle :

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} = \text{CH} - \text{CH} (\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$$

péniblement distillable.

Un peu de diphényl-4,4 butène-2 olide l'accompagne (cf. page 21).

b) avec le méthanol, au cours d'un chauffage en vase clos pendant 36 heures, naît essentiellement l'ester α - méthoxylé :



On peut donc conclure que la rupture hétérolytique libérant l'ion OH^- , riche en électrons libres, est accentuée par la présence d'un agent électrophile - en l'occurrence les ions H^+ apportés par le catalyseur d'estérification - la présence d'un solvant polaire en quantité massive, capable de solvater énergiquement la molécule, favorisant la substitution nucléophile.

Tirant parti des observations qui précèdent, nous avons mené une réaction d'estérification en prenant soin d'éviter toute présence d'agent fortement acide dans le milieu en évolution. Au sein de l'éthanol bouillant, en présence de CuSO_4 anhydre, l'acide α -alcool donne effectivement et presque exclusivement l'ester éthylique α -hydroxylé. La réaction est d'un bon rendement ; elle nous paraît être la plus avantageuse pour atteindre

économiquement ce composé (*).

Il ne nous a pas été possible de préparer de la même manière, en présence de sulfate de cuivre anhydre, l'ester méthylique α -hydroxylé.

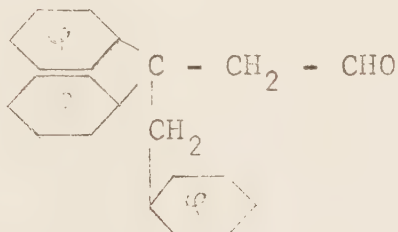
(*) Il est également possible de se procurer, par un autre moyen, les esters éthylique et méthylique α -hydroxylés ; si l'hydrolyse de l'amide en présence d'acide oxalique (cf. page 6) est réalisée en milieu homogène hydro-alcoolique, elle fournit en plus de l'acide α -alcool, son ester en sous-produit.

CONDENSATION DE MAGNESIENS A LA DIPHENYL ACROLEINE.

1°/ Préparation d'alcools α -éthyléniques.

La diphenyl acroléine, soigneusement purifiée de l'acide (49, 50) qu'elle peut contenir, a été soumise à l'action des bromures de méthyle magnésium, d'éthyle magnésium et de phényl magnésium. Elle a conduit chaque fois aux seuls alcools secondaires correspondants : respectivement les diphenyl-4,4 butène-3 ol-2 : $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_3$ (19), diphenyl-1,1 pentène-1 ol-3 : $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_2 - CH_3$ et triphényl-1,3,3 propène-2 ol-1 : $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - C_6H_5$ (20).

Le chlorure de benzylmagnésium fournit, par contre, l'alcool attendu : le triphényl-1,4,4 butène-3 ol-2 : $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_2 - C_6H_5$, en mélange avec l'aldéhyde saturé résultant d'une addition 1,4 (48).



Ce dernier, qui existe en forte proportion a tendance à se dimériser - ou se polymériser - partiellement mais ses divers spectres (I.R., U.V., R.M.N.) permettent de l'identifier d'une manière irréfutable.

D'autres (51) que nous ont mentionné le comportement particulier du chlorure de benzylmagnésium vis à vis de nombreux composés organiques ; divers auteurs (52, 53) ont remarqué que les magnésiens comme ceux de t amyle, t butyle et benzyle pouvaient se fixer de préférence à l'addition-1,2, en position-1,4 sur les aldéhydes α -insaturés. R. MIRAVALLES et A. JACOT-GUILLARMOD (54) qui l'ont récemment condensé à des aldéhydes

$\alpha\beta$ -insaturés, signalent que, dans les conditions où ils ont mené leurs essais, le taux d'addition en 1,4 est maximum avec l'aldéhyde crotonique et qu'il diminue en raison directe de la complexité croissante de la molécule carbonylée, l'aldéhyde cinnamique ne donnant pratiquement pas lieu à une telle addition.

La diphényl acroléine nous a donné, pourtant, du triphényl-3,3,4 butanal, en quantité très importante.

Nous avons voulu voir ce que donnerait l'action, sur la diphényl acroléine, du magnésien d'un halogénure, le chlorure d'allyle, qui présente une grande aptitude à s'ioniser, bien que dépourvu de noyau aromatique. Cette opération nous a donné exclusivement le produit d'addition 1,2 :



2°/ Préparation d'alcools $\alpha\alpha'$ -diéthyléniques.

Divers alcools de ce type ont été décrits. Ils ont, au début, souvent été préparés par condensation d'aldéhydes α -éthyléniques au magnésien de l'acétylène puis hydrogénation sélective des ényols ainsi obtenus (55, 56). Par la suite, on a parfois remplacé le magnésien par des acétylures alcalins, en solution dans l'ammoniac liquide (57).

BRAUDE (58), de son côté, a directement obtenu le propénylvinyl-carbinol en condensant le propényllithium à l'acroléine.

La méthode actuellement la plus pratique pour atteindre les alcools α,α' -diéthyléniques utilise les magnésiens vinyliques, préparés selon le procédé de NORMANT (59, 60) ; nos synthèses ont toutes été réalisées de cette manière.

La condensation dans le tétrahydrofuranne du chlorure de vinyl-magnésium à la diphenyl acroléine nous a donné essentiellement le diphenyl-1,1 pentène-1,4 ol-3



Le produit brut, soumis à distillation, subit une dégradation non négligeable avec libération de diphenyl acroléine, et de benzophénone ; il en est de même si on tente d'en isoler le constituant principal par chromatographie préparative en phase vapeur. Nous n'avons réussi à le purifier que par vaporisation sous vide moléculaire ; encore certains échantillons étaient-ils parfois souillés d'une petite quantité de l'alcool isomère : le diphenyl-5,5 pentène-2,4 ol-1 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ formé par transposition.

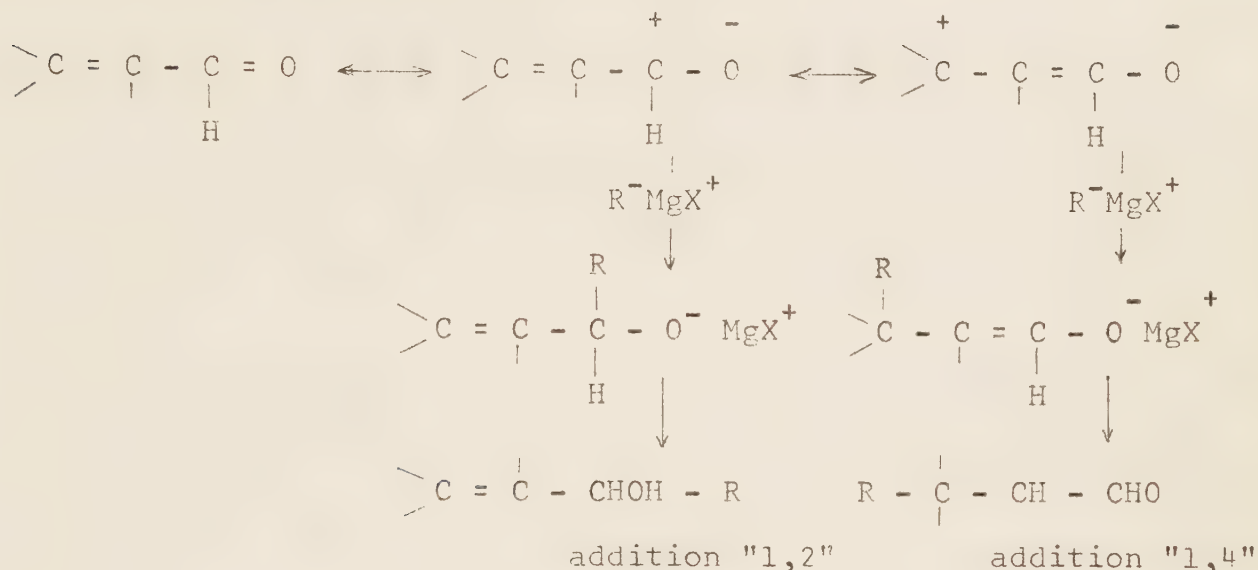
Nous avons également fait réagir le magnésien du bromo-1 propène sur la diphenyl acroléine. Notre halogénure étant un mélange d'isomères cis (61, 62) et trans (63), nous avons, ainsi que l'a révélé un spectre de R.M.N., obtenu un mélange des cis et trans diphenyl-1,1 hexadiènes-1,4 ol-3



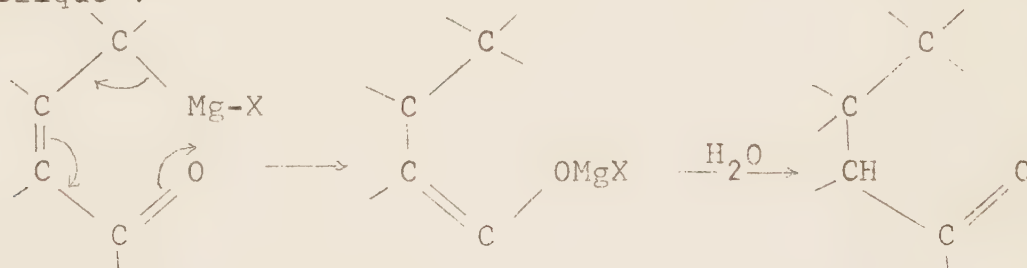
Une distillation sous pression réduite, le fournit souillé d'un peu de diphenyl hexatriène ; en améliorant le vide, on arrive à isoler le seul mélange d'alcools isomères.

Nous avons, de la même manière, traité le magnésien du bromure de diphenyl éthylène (64, 65, 66, 19) par la diphenyl acroléine. On isole alors à côté d'un peu de tétraphénylbutadiène (67) résultat d'une synthèse du type Wurtz, réalisée au cours de la formation du magnésien, le tétraphényl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 ol-3 : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ impur, sous forme d'une huile très visqueuse.

Un magnésien peut, on le sait, réagir de deux façons concurrentes sur un aldéhyde α, β -insaturé :



on attribue généralement aux réactions d'addition en 1,4 un mécanisme cyclique :



On pouvait se demander de quelle manière se condenserait la diphényl acroléine. Le carbone portant les deux noyaux aromatiques est certes particulièrement encombré, mais cet encombrement favorise par contre la formation d'un ion carbonium sur cet atome.

Il est bien connu, cependant, qu'en présence d'agents nucléophiles, si l'addition 1,4 a lieu facilement dans le cas de cétones $\alpha\beta$ -insaturées, par contre, dans le cas d'aldéhydes $\alpha\beta$ -insaturés, l'attaque s'effectue dans la majorité des cas, sur l'atome de carbone du carbonyle dont le caractère électrophile est plus accentué que celui d'une cétone, et d'un encombrement moindre. Il semble en outre que la proportion d'addition-1,2

croisse avec l'augmentation de la force du nucléophile, et de l'empêchement stérique en position β .

On pouvait penser, au surplus, que des alcools allyliques dont la double liaison serait conjuguée avec deux noyaux aromatiques devraient être particulièrement stables en raison de l'aptitude à la délocalisation de leurs électrons π , les doublets libres de l'oxygène participant eux-mêmes à cette délocalisation, et augmentant ainsi l'énergie de résonance de la molécule.

Il y avait de fortes chances, par conséquent, pour que la diphényl acroléine, traitée par un magnésien, conduise à des alcools secondaires insaturés plutôt qu'à des aldéhydes saturés. L'expérience a confirmé ce point de vue.

o

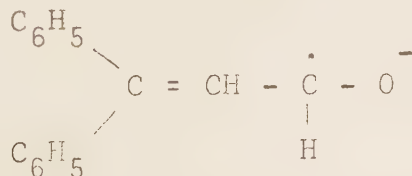
o

o

- Nous avons voulu préparer, pour des fins analytiques, le benzoate de l'alcool : $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH = C(C_6H_5)_2$. Nous avons simultanément obtenu, au cours de cette opération le benzoate cherché et celui du glycol

$(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CHOH - CH = C(C_6H_5)_2$ (68) facile à isoler par suite de son insolubilité dans l'acétone. Une des impuretés souillant notre alcool est donc constituée par le glycol ci-dessus représenté.

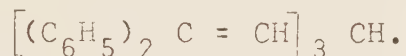
Ce résultat, surprenant au premier abord, a été mentionné dans d'autres cas (69) : la présence de cet α diol doit être attribuée à la réduction du dérivé carbonylé par le magnésien (70). Le radical anion



ainsi formé s'associe à lui-même pour conduire au glycol symétrique.

- L'étude du tétraphényl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 ol-3 nous a permis une autre constatation : le traitement à reflux du produit brut par de l'acide acétique, fournit un hydrocarbone cristallisé fondant à 227°.

Le spectre de R.M.N. de ce produit - réalisé dans CDCl_3 - est très simple : il comporte un doublet à 6,02 ppm (9,5 Hz), un multiplet à 4,3 ppm, un massif aromatique près de 7 ppm, et s'accorde avec une formule du type



Son analyse satisfait à la formule $\text{C}_{43}\text{H}_{34}$. Le tri ($\beta\beta$ -diphénylvinyl) méthane a été mentionné par G. WITTIG et H. KOSACK (71) avec un point de fusion de 223-224°. Nous l'obtiendrions apparemment par une condensation de $\text{O}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CO}_2$ avec du diphényl éthylène, présent en impureté dans le bromure utilisé à la préparation du magnésien initial, et souillant l'alcool qui en dérive.

A l'appui de cette affirmation, nous en avons réalisé la synthèse à partir du tétraphénylpentadiénol et du diphényl éthylène en milieu acétique avec de l'acide chlorhydrique, selon la méthode de D.W. JONES (72). Le produit obtenu est le même que celui identifié précédemment.

CHAPITRE 2

-:-:-:-:-

COMPORTEMENT DES ALCOOLS $\phi_2 C = CH - CHOH - R$ =====

EN MILIEU ACIDE. =====

Les alcools de formule générale $\phi_2 C = CH - CHOH - R$ peuvent donner lieu, en milieu acide, à un double phénomène : soit à la naissance d'un carbocation mésomère $\phi_2 \overset{+}{C} \dots \overset{+}{CH} \dots CH - R$, soit, par protonation, à celle d'un carbocation de formule $\phi_2 C - CH_2^+ - CHOH - R$, le proton se fixant sur la double liaison de façon à donner l'entité dont la charge est délocalisée sur les deux noyaux aromatiques. Dans le premier cas, en présence d'un acide AH, des réactions d'échange pourront se produire faisant intervenir la fonction hydroxyle et le groupement A.

L'étude, par spectroscopie U.V., du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque ($R = -CO_2H$) en solution alcoolique et en présence d'acide sulfurique met en évidence l'existence de tels carbocations. Cette existence est déjà attestée par l'observation de la vive coloration prise par le milieu, l'halochromie s'expliquant par une résonance entre les diverses formes mésomères possibles. Le spectre de l'acide-alcool en solution dans l'alcool éthylique seul, présente un maximum à 253 nm ($\epsilon = 14300$), alors que l'addition de H_2SO_4 à la solution en fait apparaître deux à 307 nm ($\epsilon = 9500$) et 430 nm ($\epsilon = 20400$). Ces valeurs sont à rapprocher de celle mentionnée par GOLD et TYE (73) pour l'ion $\phi_2 \overset{+}{C} - CH_3$ dont le spectre présente une forte absorption à 429 nm ($\epsilon = 31000$), cet ion étant obtenu lorsqu'on additionne d'acide sulfurique, le diphényl éthylène ($\lambda_{max} = 250$ nm,

$\epsilon = 11\ 000$) (74). L'inconvénient d'une telle technique pour la mise en évidence du carbocation est qu'elle entraîne la destruction de la substance originale.

La méthode préconisée par G.A. OLAH (75, 76) est préférable : elle fait appel à la résonance magnétique nucléaire. La R.M.N. offre un moyen de choix pour détecter l'existence d'ions carbonium. Une variation de déplacement chimique est en première analyse une mesure de la charge ; elle résulte à la fois de la modification de la densité électronique autour du proton concerné et de sa polarisation par l'ion carbonium voisin.

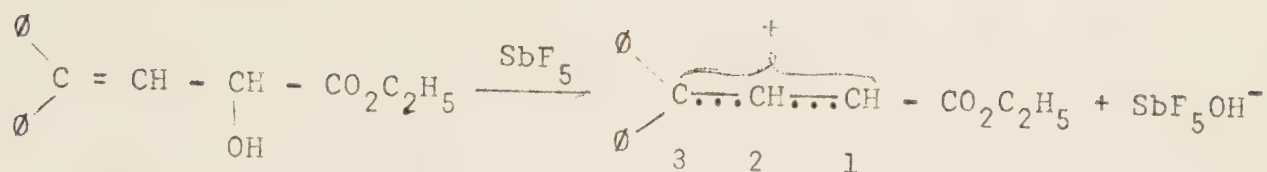
L'acide sulfurique n'est pas utilisable, en l'occurrence, comme promoteur d'ionisation. C'est un solvant trop visqueux et de point de solidification trop élevé pour permettre de travailler à basse température, condition indispensable pour réduire l'importance des réactions secondaires, déjà reconnues fâcheuses en U.V. C'est par emploi soit de pentafluorure d'antimoine, soit d'acide fluosulfonique, en solution dans SO_2 liquide à -60° , qu'on parvient à ioniser, sans complications parasites, les molécules organiques à examiner, et à mettre en évidence les carbocations auxquels elles donnent éventuellement naissance.

Nous avons appliqué cette technique à l'un seulement de nos alcools, présentant au surplus la fonction ester éthylique ($\text{R} = -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), nos autres dérivés s'étant révélés soit trop peu solubles dans SO_2 liquide, soit trop facilement l'objet de réactions parasites de déshydratation interne au cours de leur examen spectrographique.

SPECTRE R.M.N. DE $\text{O}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

a) En présence de SbF_5 seul :

La réaction :



ne fait aucun doute.

Le signal correspondant au groupement hydroxyle disparaît du spectre de R.M.N. lorsqu'on réalise ce dernier en présence de l'halogénure minéral dans SO_2 liquide. D'autre part :

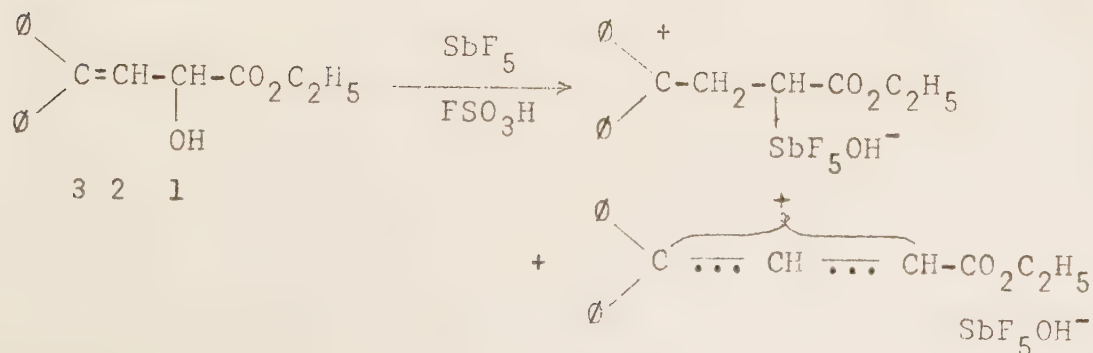
- chacun des hydrogènes portés par les carbones C_1 et C_2 donne un doublet mal résolu ($J \sim 10 \text{ Hz}$), ce qui peut s'expliquer par le fait que l'on est en présence d'un système en équilibre dynamique, donnant lieu à des phénomènes d'échange (77).

- les signaux du proton porté par C_1 sont déplacés vers les champs faibles par rapport à ceux de ce même proton dans le spectre de l'alcool original : 4,25 ppm au lieu de 4,13 ppm. Ceci est conforme à la structure de cation proposé. On peut penser que la charge positive se délocalisant partiellement sur plusieurs atomes provoque un abaissement du glissement chimique (78).

Il n'est malheureusement pas possible de comparer cette charge à celle du carbone portant les deux noyaux aromatiques, ce dernier n'étant lié à aucun atome d'hydrogène.

b) En présence de $\text{SbF}_5 + \text{FSO}_3\text{H}$.

On pouvait s'attendre à obtenir la réaction suivante :

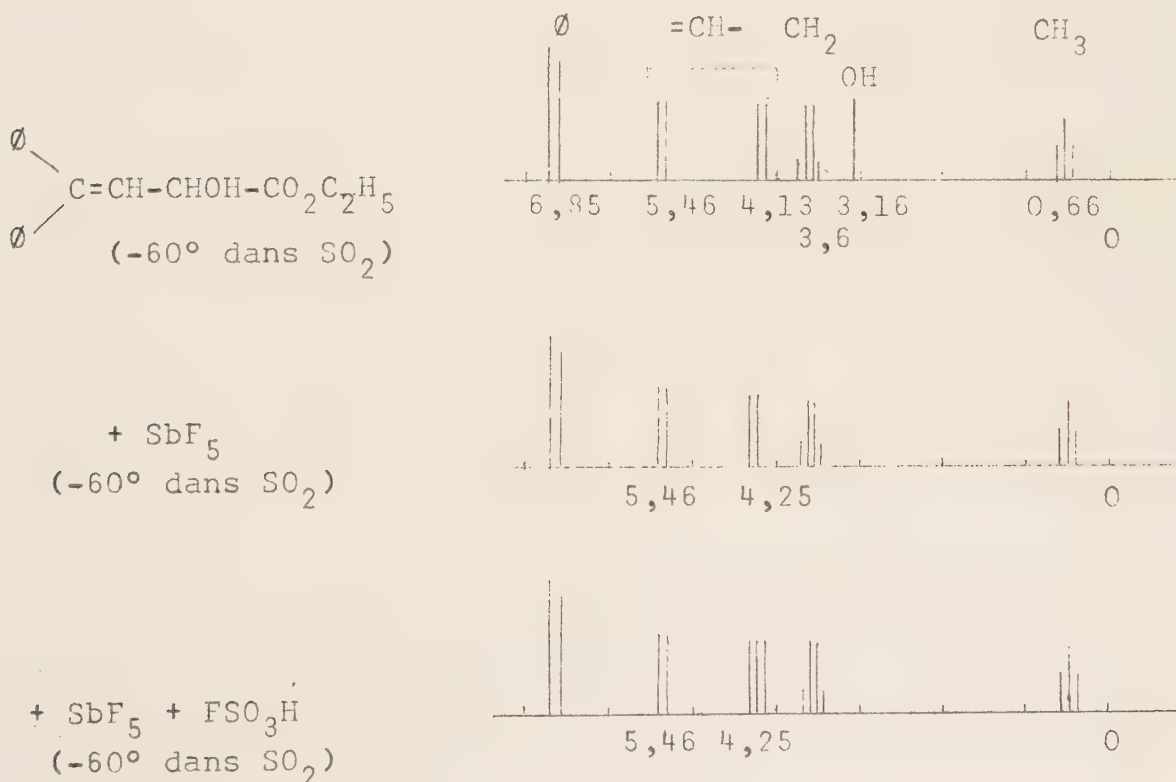


Il semble bien que ce soit le cas :

- le spectre de R.M.N. présente en effet, en plus de signaux correspondant au groupement éthyle, un doublet et un triplet de constante de couplage de l'ordre de 10 Hz (les signaux sont larges), indiquant bien la présence du groupement $-\text{CH}_2 - \underset{|}{\text{CH}}-$.

- le glissement chimique du proton porté par le carbone 1 est le même que celui attribuable au même proton dans l'ion mésomère. La charge positive ne semble donc pas située uniquement sur le carbone portant les noyaux aromatiques.

Les 3 schémas ci-dessous illustrent les observations qui précèdent :



N.B. : Nous utilisons comme référence un échantillon de T.M.S. pur, auquel nous substituons dans la suite de la mesure, le pro-

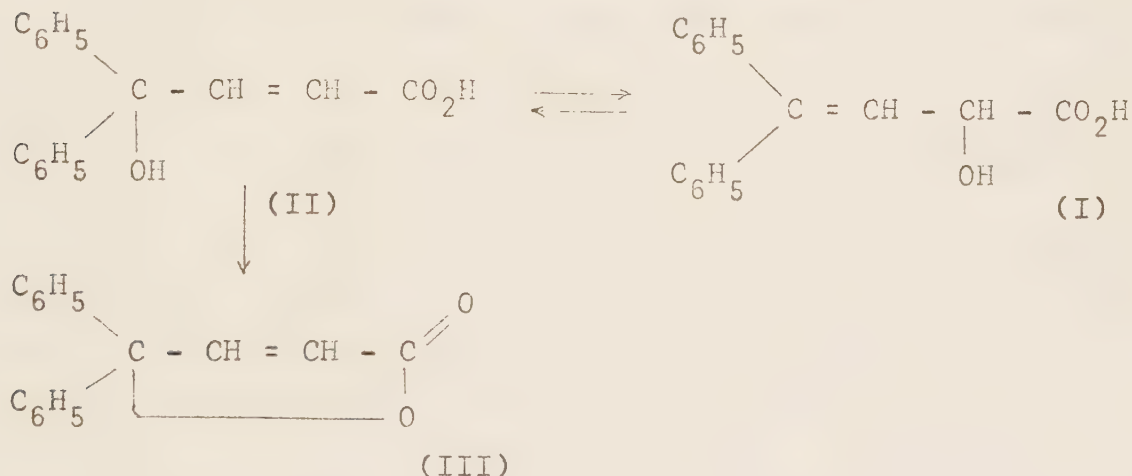
- Il est important de remarquer que la technique de référence que nous avons utilisée conduit à des valeurs assez différentes de celles que l'on obtient avec du T.M.S., référence interne dans CDCl_3 - ; (CH_3 : 0,66 au lieu de 1,23 ppm) ; mais il était préférable de ne pas mettre dans le même milieu le T.M.S. et SbF_5 .

REACTIONS D'ANIONOTROPIE.

1/ Alcools complexes (nitrile, acide, amide, esters). -----

Le traitement du diphenyl-4,4 hydroxy-2 butène-3 amide par une solution aqueuse d'acide minéral fort - HCl à 10 % - mène à l'acide α -alcool : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$ (12). Ce dernier, lui-même, évolue, au moins en partie, au fur et à mesure qu'il prend naissance, et disparaît progressivement du milieu.

La transposition allylique est, en effet, un processus réversible, la convertibilité d'un composé en son isomère est soumise aux lois des équilibres chimiques.



Le composé (I) dont la double liaison est conjuguée avec les noyaux phényles devrait, semble-t-il, être beaucoup plus stable que le composé (II). Cependant même si le pourcentage à l'équilibre de l'isomère le moins stable est faible, sa formation peut être favorisée en raison d'une réaction dont il est le

siège : une cyclisation dans le cas présent. Dans ce cas, l'équilibre se trouvera continuellement déplacé vers l'isomère subissant la réaction.

Le solide cristallisé (III) qui accompagne l'acide α -alcool n'est pas acide, mais il est saponifiable : c'est bien un dérivé de l'acide γ -alcool, dont il constitue un produit de déshydratation interne : les résultats d'une cryoscopie ne permettent pas de le considérer comme un lactide, mais ils sont, par contre, compatibles avec une structure lactonique.

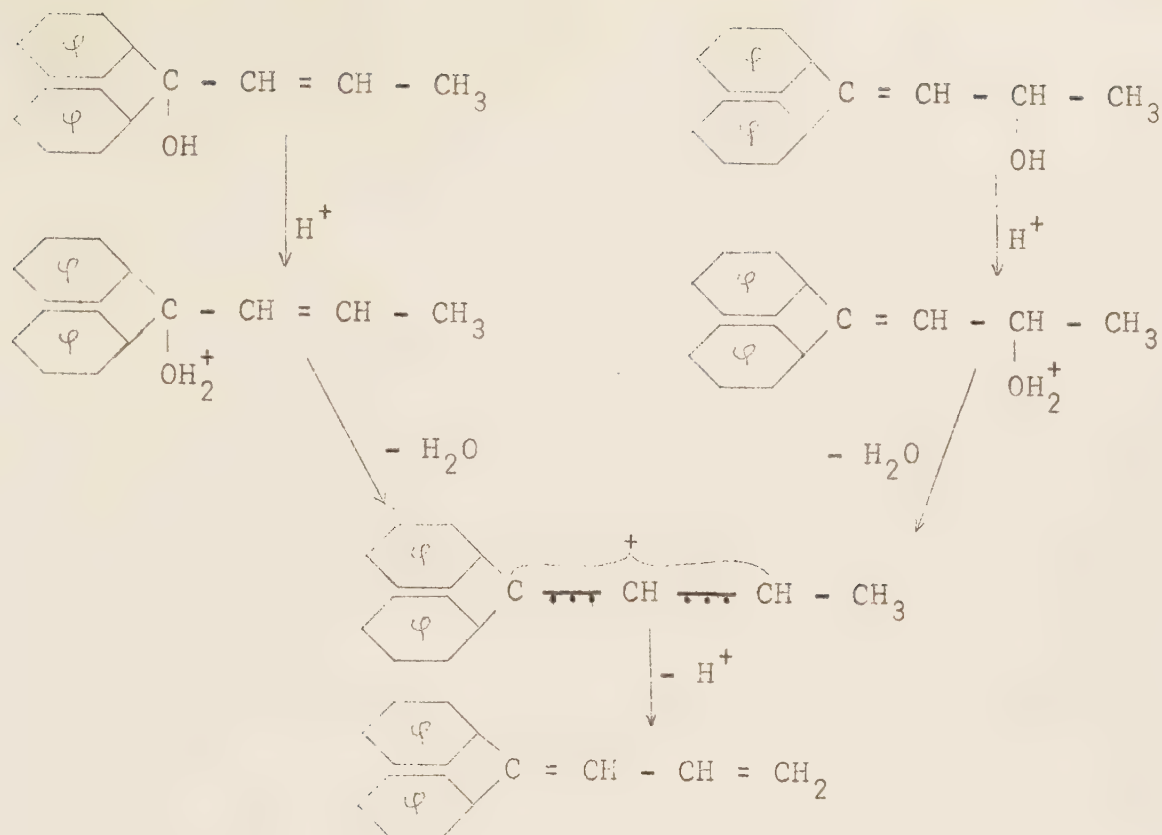
L'hydrolyse, non menée à son terme, conduit à un mélange de 2 acides isomères α - et γ - alcools ; ce dernier, dérivant du premier par migration intramoléculaire de l'hydroxyle se cyclise en diphényl-4,4 butène-2 olide.

Le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile, et les esters méthylique et éthylique qui en dérivent sont comme l'amide hydrolysés en milieu acide fort : on ne peut pas davantage mettre en évidence en ce qui les concerne, de réactions d'isomérisation qui leur soient propres ; on obtient chaque fois la même diphényl lactone (III), ci-dessus citée, terme constant de l'isomérisation de l'acide.

2/ Alcools simples (R : groupement hydrocarboné saturé)

L'action d'un acide sur ces divers alcools nous a conduit, dans tous les cas, à un produit de déshydratation, sans que l'on ait jamais pu mettre en évidence la naissance d'un quelconque isomère alcoolique intermédiaire.

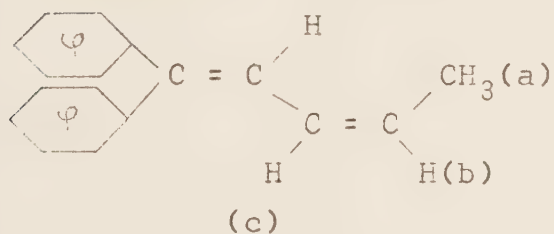
a) L'action de l'acide para toluène sulfonique sur le diphényl-4,4 butène-3 ol-2 conduit au diphényl butadiène dissymétrique. C'est à ce même hydrocarbure qu'on aboutit lorsqu'on traite, dans les mêmes conditions, le diphényl-1,1 butène-2 ol-1 (79, 80), les deux alcools donnant le même ion mésomère : le mécanisme de cette réaction d'élimination est donc du type E_1 .



Le diphényl-1,1 butadiène-1,3 (23, 24, 25, 26), très polymérisable, a été identifié par ses spectres de R.M.N. et I.R.

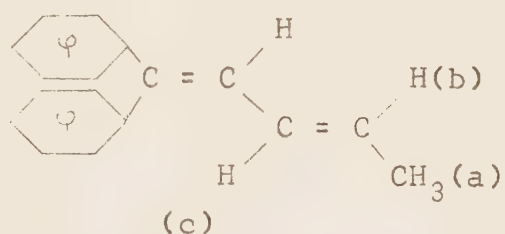
b) L'action d'un acide fort, sur le diphényl-1,1 pentène-1 ol-3 $\text{O}_2 \text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ mène à un hydrocarbure diénique de déshydratation inédit.

Le diphényl-1,1 pentadiène-1,3 peut exister théoriquement sous 4 structures isomères :



(I)

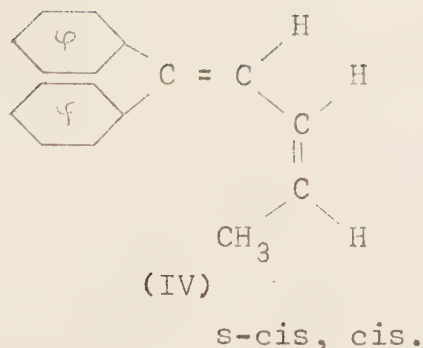
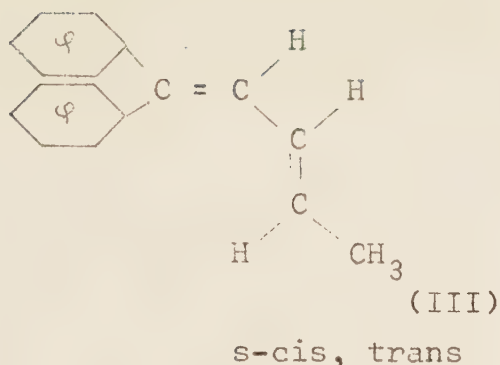
s-trans, cis.



(c)

(II)

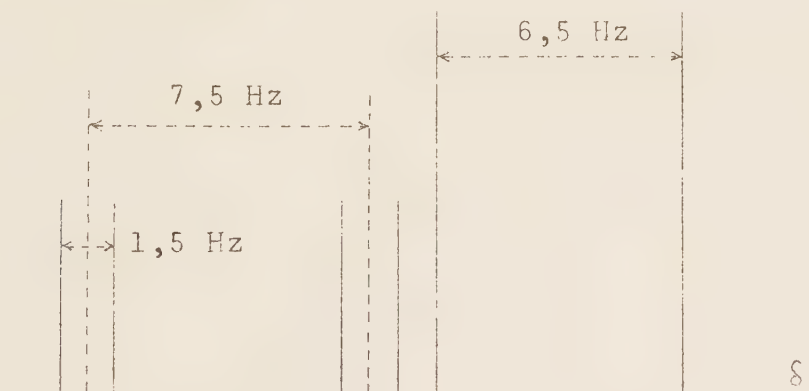
s-trans, trans.



Les modèles moléculaires montrent que la formule (IV) n'est pas admissible, la formule (III), elle-même très encombrée, serait peu probable. Les deux isomères (I) et (II) existent sans doute en mélange dans le carbure qu'on isole, par distillation, après traitement du diphenyl penténol par $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ en solution benzénique ; le spectre R.M.N. de ce carbure montre en effet l'existence de deux groupements CH_3 de nature différente.

$$\begin{array}{lll} \text{(A)} \quad \delta_{\text{CH}_3} : 1,83 \text{ ppm} & J_{ab} = 7,5 \text{ Hz} & J_{ac} = 1,5 \text{ Hz} \\ \text{(B)} \quad \delta_{\text{CH}_3} : 1,69 \text{ ppm} & J_{ab} = 6,5 \text{ Hz} & \end{array}$$

Si, par analogie avec le phényl-1 pentadiène-1,3 (81), on considère que le CH_3 n'est couplé avec Hc qu'en position trans, la formule (I) aurait pour glissement chimique et constante de couplage les valeurs correspondant à (A), la formule (II) les valeurs correspondant à (B).



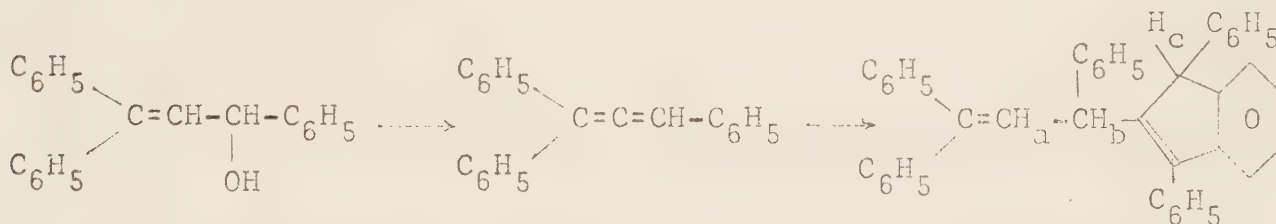
Cependant les forces relatives d'interaction entre CH_3 et protons vinyliques dans les systèmes tels que les précédents sont si irrégulières, qu'il n'est guère possible d'en tirer

des conclusions sûres pour déterminer si un isomère est cis ou trans.

Pas plus que le diphényl butadiène, le diphényl penta-diène ne nous a donné de dérivé d'addition avec l'anhydride maléique.

Le fait peut sembler logique : le diène ne réagit selon DIELS que sous la forme dans laquelle les doubles liaisons sont en position s-cis ; sous cette forme les dérivés tels que les nôtres disubstitués en bout de chaîne, par des noyaux aromatiques, ont obligatoirement l'un de ces noyaux en position telle qu'elle se montre défavorable à l'obtention de composés d'addition (82, 83).

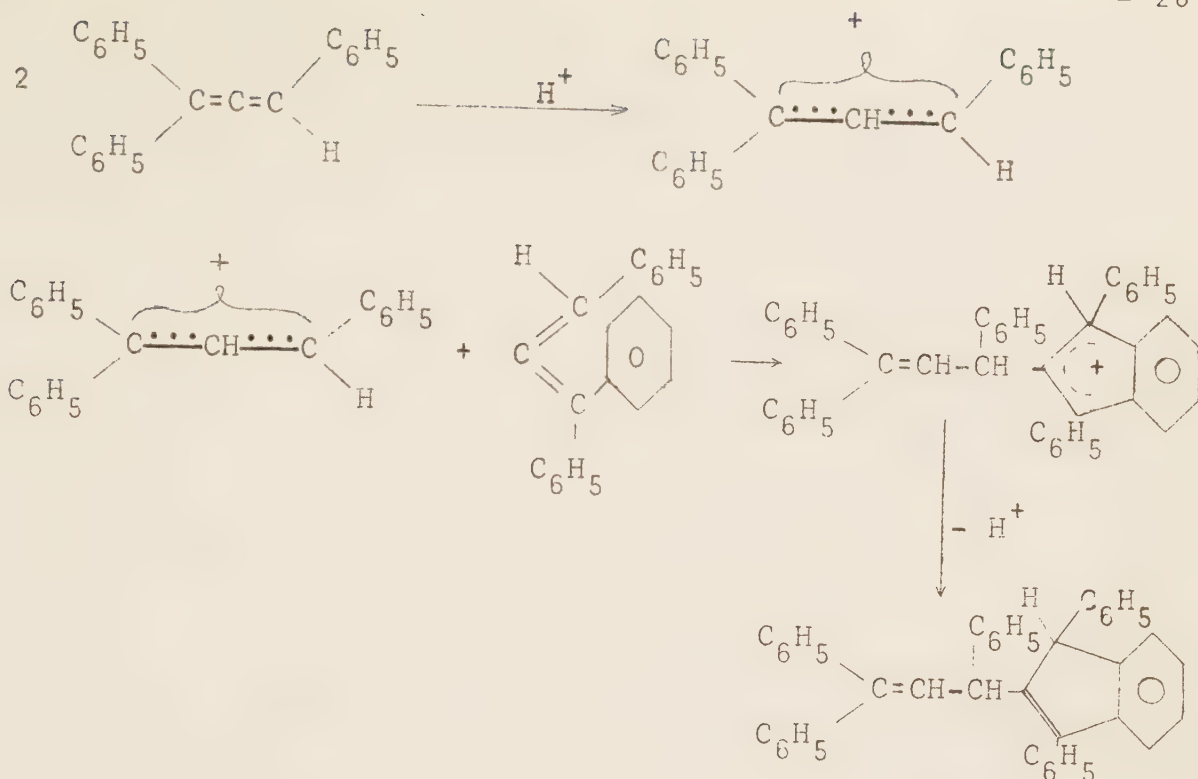
c) En présence d'acide para toluène sulfonique, l'alcool triphényl-1,3,3 allylique donne le triphénylallène (84) ; ce dernier se dimérise rapidement. Il ne le fait cependant pas en donnant un carbure cyclobutanique (27), réaction classique dont on trouve de nombreux exemples dans la littérature (85, 86, 87) ; les cristaux qu'il donne sont ceux d'un composé indénique, déjà décrit (28, 29).



Le spectre de R.M.N. que nous avons obtenu, est formel sur ce point :

H_c : singulet à 4,53 ppm
 H_a : doublet à 5,98 ppm
 H_b : doublet à 5,06 ppm.

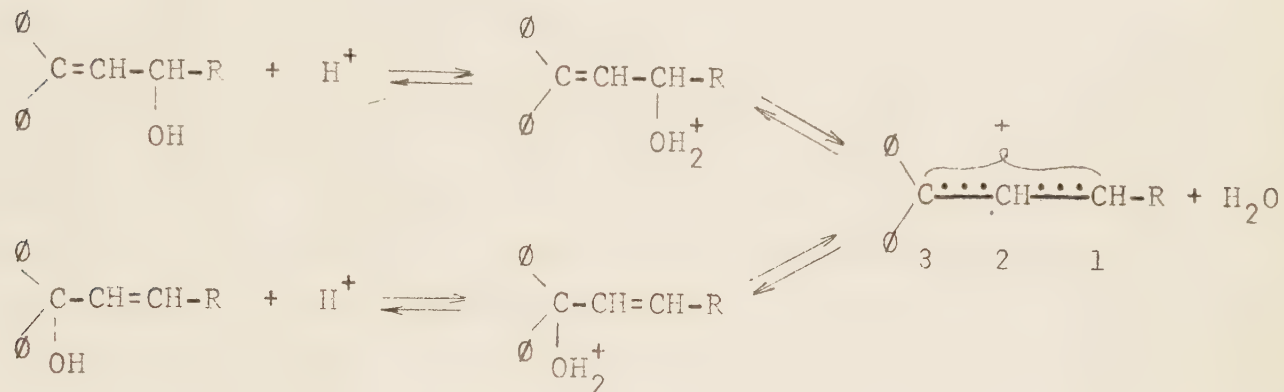
Le mécanisme de formation du (triphényl-1,3,3 allyl)-2-diphényl-1,3 indène pourrait être le suivant :



d) En milieu acide fort, le triphényl-1,4,4 butène-3 ol-2 $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_2 - C_6H_5$ se transforme intégralement et rapidement en triphényl butadiène. La présence d'un CH_2 , activé par le noyau aromatique voisin, en α de la fonction hydroxyle se montre évidemment favorable à la déshydratation (l'alcool se déshydrate déjà de manière sensible lors de sa préparation). Le point de fusion du carbure (30) et son spectre de R.M.N. (127) sont conformes aux caractéristiques indiquées dans la littérature.

e) Il suffit de quelques minutes de chauffage, en solution benzénique, en présence d'acide para toluène sulfonique, l'eau étant éliminée par entraînement azéotropique au fur et à mesure qu'elle se forme, pour transformer le diphényl-1,1 hexadiène-1,5 ol-3 : $\emptyset_2 C = CH - CHOH - CH_2 - CH = CH_2$ en diphényl-1,1 hexatriène-1,3,5. Il est prudent de stabiliser ce carbure avec un peu d'hydroquinone. Les spectres U.V. sont révélateurs de la structure d'un triène bi-conjugué. Notre carbure absorbe à 317,5 nm ($\epsilon = 37\ 000$) et 235 nm ($\epsilon = 21\ 000$), ainsi qu'on pouvait approximativement le prévoir (89).

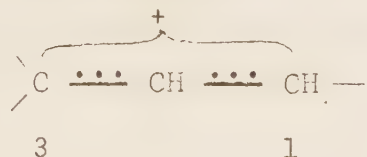
Les alcools dont nous avons réalisé la synthèse, voient leur groupement hydroxyle, en présence d'un ion H^+ , être le siège d'une protonation, condition favorable à la formation d'un cation mésomère allylique.



L'énergie de résonance du carbocation formé est d'autant plus grande que plus grande est la délocalisation de sa charge positive ; une telle délocalisation est nettement favorisée, dans notre cas, par la présence de deux noyaux aromatiques en bout de chaîne. L'ion mésomère peut être attaqué par une molécule d'eau, jouant le rôle de particule nucléophile, soit sur le carbone C_1 , soit sur le carbone C_3 .

Le mécanisme d'un tel réarrangement allylique est celui d'un processus monomoléculaire S_N1 , une réaction d'élimination pouvant fréquemment entrer en compétition.

D'une façon générale, les vitesses d'attaque en 1 et en 3 d'un carbocation mésomère



non symétrique, par une particule nucléophile et par suite la composition du mélange obtenu dépendent de plusieurs facteurs (90) parmi lesquels peuvent être envisagés :

- les polarisations et l'encombrement stérique relatifs des atomes de carbone C_1 et C_3 .

- le pouvoir nucléophile et les dimensions de la parti-

cule négative opposée au carbocation.

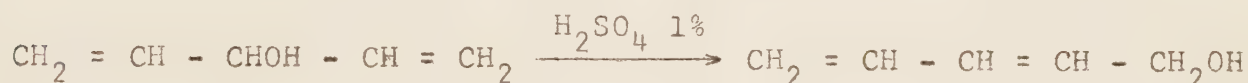
- Enfin la température ou la durée de la réaction interviennent, selon que l'équilibre thermodynamique réactionnel aura ou non été réalisé.

D'après le caractère inducteur ou mésomère de R, il est possible de prévoir son influence sur le carbone voisin, mais il est difficile d'établir rigoureusement la répartition des charges dans l'ion mésomère. On admet toutefois qu'un carbone tertiaire est généralement plus facile à polariser positivement qu'un carbone secondaire, et un carbone secondaire plus facile à polariser positivement qu'un carbone primaire.

3/ Alcools diéniques vinyliques.

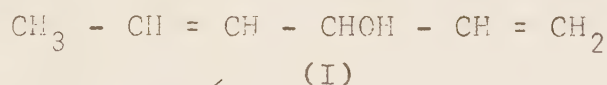
Divers auteurs ont déjà étudié le comportement, en présence d'ions H^+ , d'alcools α, α' - diéthyléniques.

Il est bien connu que le divinylcarbinol a tendance en milieu légèrement acide à donner le pentadiène-2,4 ol-1 (31)



les deux liaisons éthyléniques se conjuguant pour donner une molécule thermodynamiquement plus stable.

Selon I.N. NAZAROV et L.B. FISCHER (32) et selon BRAUDE (91), le propénylvinylcarbinol, en milieu légèrement acide, se transformerait rapidement en hexadiène-3,5 ol-2, lequel à son tour évoluerait, plus lentement, pour donner l'hexadiène-2,4 ol-1 par réaction cette fois fois équilibrée :



Dans un tel réarrangement il se forme d'abord un alcool secondaire ; on peut justifier la formation de (II) par la tendance du groupement méthyle à repousser les électrons



donc à former une charge positive sur le carbone voisin ; on sait d'autre part qu'un carbone secondaire est généralement plus facile à polariser positivement qu'un carbone primaire.

Si la température est relativement basse, on ne pourra atteindre d'emblée l'équilibre thermodynamique qui correspond à une plus grande proportion d'alcool primaire



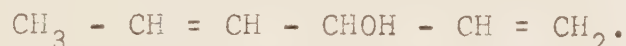
stabilisé par le groupement méthyle. Ce n'est qu'en augmentant la durée de la réaction, ou en élevant la température, qu'on peut augmenter la proportion d'alcool primaire et par là se rapprocher de l'équilibre thermodynamique.

J.M. SHACKELFORD et L.H. SCHWARTZMANN (33) estiment contrairement à BRAUDE (91) que les réactions précédemment décrites sont des réactions concurrentes, et non pas consécutives.

Le comportement en milieu acide de



offre beaucoup d'analogie avec celui de



L'isomérisation (35) du phényl-1 pentadiène-1,4 ol-3 en phényl-5 pentadiène-2,4 ol-1 :



se réalise, par contre de telle manière que la migration du groupement hydroxyle a lieu, cette fois, exclusivement dans le sens qui fournit l'alcool primaire ; le réarrangement semble quantitatif en raison de la grande stabilité thermodynamique de la molécule finale totalement conjuguée.

Des alcools gem diphénylés en bout de chaîne du type des précédents n'avaient à notre connaissance pas encore été mentionnés. Il était intéressant d'étudier le comportement, en milieu acide, de ceux que nous avons préparés à partir de la diphényl acroléine.

a) L'action d'un acide sur le diphényl-1,1 pentadiène-1,4 ol-3 $\text{O}_2 \text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ nous a donné des résultats divers selon les conditions opératoires.

- Porté à reflux, en solution benzénique avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, cet alcool donne naissance à un hydrocarbure solide ($F \sim 80^\circ$) produit de déshydratation du composé initial, polymère probable d'un dérivé indénique.
- Porté à reflux avec quelques cristaux d'acide para toluène sulfonique, la majeure partie du produit se résinifie à la distillation : on isole quelques gouttes de diphényl acroléine.
- Chauffé à température modérée ($40 - 50^\circ$) avec une solution d'acide sulfurique dans un mélange eau-dioxanne il conduit immédiatement à l'alcool primaire $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$. Le spectre de R.M.N. de cet alcool présente à 3,99 ppm un doublet caractéristique ($J = 5 \text{ Hz}$), correspondant au groupement $-\text{CH}_2$, les autres signaux des protons éthyléniques donnant un massif complexe près de 5,5 ppm.

Nous avons suivi par spectrographie U.V. la cinétique de cette isomérisation en milieu acide (HCl N/100) dans un mélange eau-dioxanne (à 60 % de dioxanne).

Soit a la concentration initiale de l'alcool de départ, (et de l'alcool transposé), et x la concentration de l'alcool transposé au temps t ; D_∞ , l'absorption de a moles d'alcool transposé et D_t l'absorption de x moles d'alcool transposé (au temps t)

$$D_{\infty} = \epsilon . a . l .$$

$$a = \frac{D_{\infty}}{\epsilon . l .}$$

$$D_t = \epsilon . x . l .$$

$$x = \frac{D_t}{\epsilon . l .}$$

l étant la longueur de la cuve, et ϵ le coefficient d'extinction moléculaire de l'alcool transposé.

Nous avons vérifié que la réaction était du premier ordre, dans un milieu donné :

$$\text{Log } \frac{a}{a-x} = \text{Log } \frac{D_{\infty}}{D_{\infty}-D_t} = k . t$$

$$\text{d'où : } 2,3 \log \frac{D_{\infty}}{D_{\infty}-D_t} = k . t .$$

$$k = \frac{2,3}{t} \log \frac{D_{\infty}}{D_{\infty}-D_t}$$

t(s)	1837	2635	3509	4300	5100	6017	7195	8235
k.10 ⁻² _(mn⁻¹)	1,28	1,25	1,26	1,25	1,25	1,24	1,28	1,29

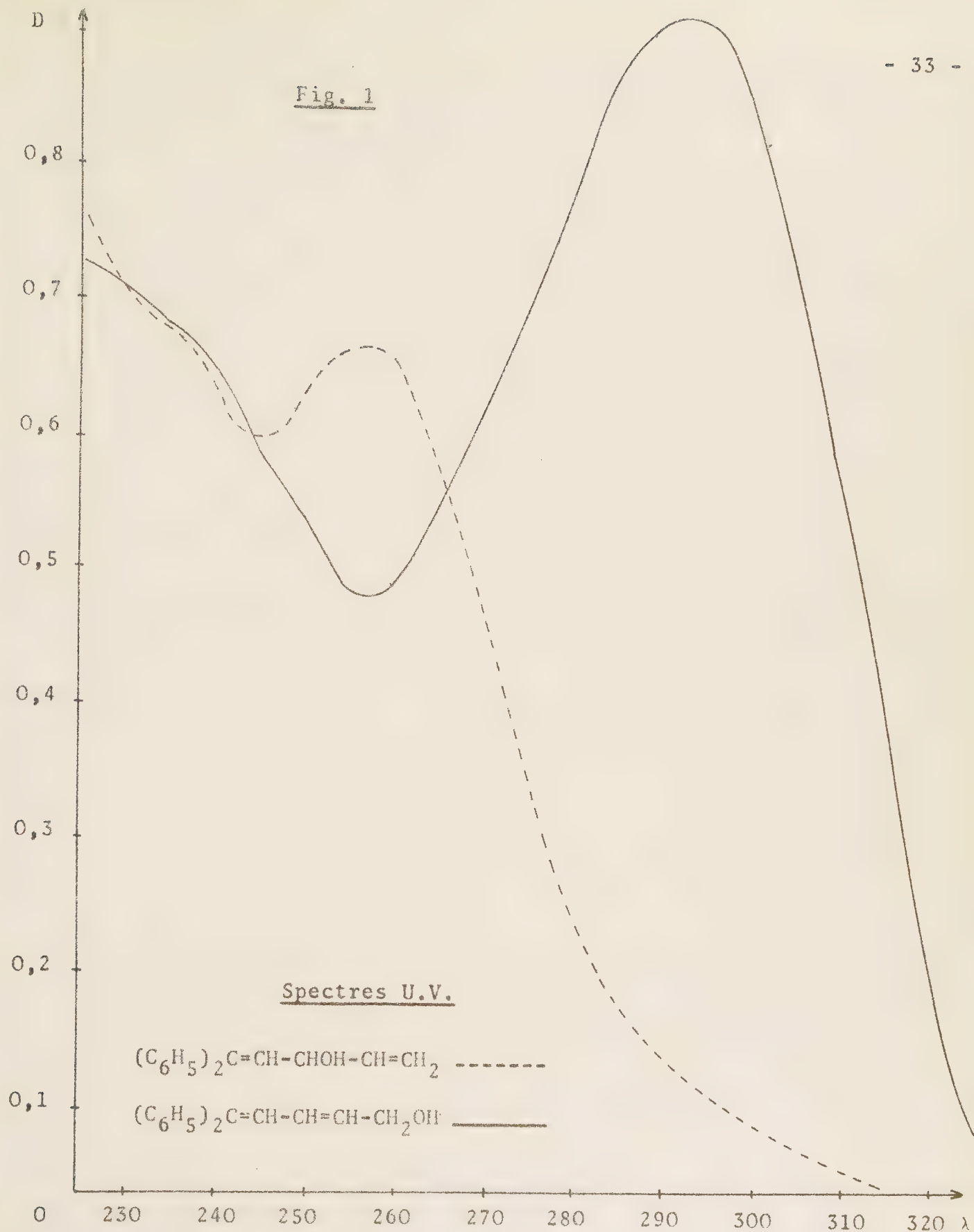
$$\underline{k_{25} = (1,26 \pm 0,02) 10^{-2} \text{ mn}^{-1}}$$

On voit donc que la constante de vitesse est indépendante de la concentration initiale d'alcool, mais elle dépend de la concentration en acide ; puisque, H^+ joue le rôle de catalyseur, H^+ est une constante et la vitesse peut s'écrire :

$$v = k [ROH]$$

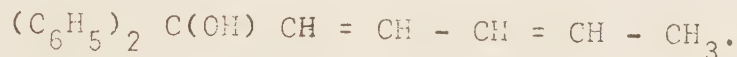
La réaction est apparemment d'ordre un par rapport à l'alcool, mais k, constante dans un même essai, varie avec l'acidité.

Fig. 1



b) Nous avons, de même, suivi par spectroscopie U.V. (cf. p. 35 fig. 2) l'évolution, en milieu acide dilué (HCl N/2000)* au sein du même mélange eau-dioxanne, de l'alcool $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH = CH - CH_3$ ($\lambda_{max} = 230 \text{ nm.}$, $\epsilon = 13\ 800$ et $\lambda_{max} = 255 \text{ nm.}$, $\epsilon = 14\ 800$). Il se forme alors l'alcool secondaire $(C_6H_5)_2 C = CH - CH = CH - CHOH - CH_3$ ($\lambda_{max} = 292 \text{ nm.}$, $\epsilon = 25\ 600$ et 230 nm. , $\epsilon = 16\ 500$) qu'il nous a été possible par ailleurs d'isoler.

Au cours de cette réaction comme au cours de la précédente nous n'avons jamais pu mettre en évidence le passage par un produit intermédiaire de la forme

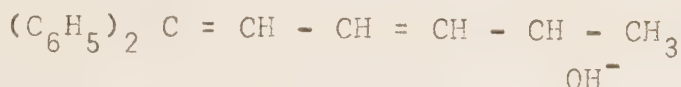


Nous avons vérifié que la réaction était, là encore, du premier ordre.

$t(s)$	2535	3300	4220	5120	6255	7380	8530	10050
$k \cdot 10^{-2} (mn^{-1})$	1,67	1,67	1,64	1,59	1,59	1,66	1,59	1,66

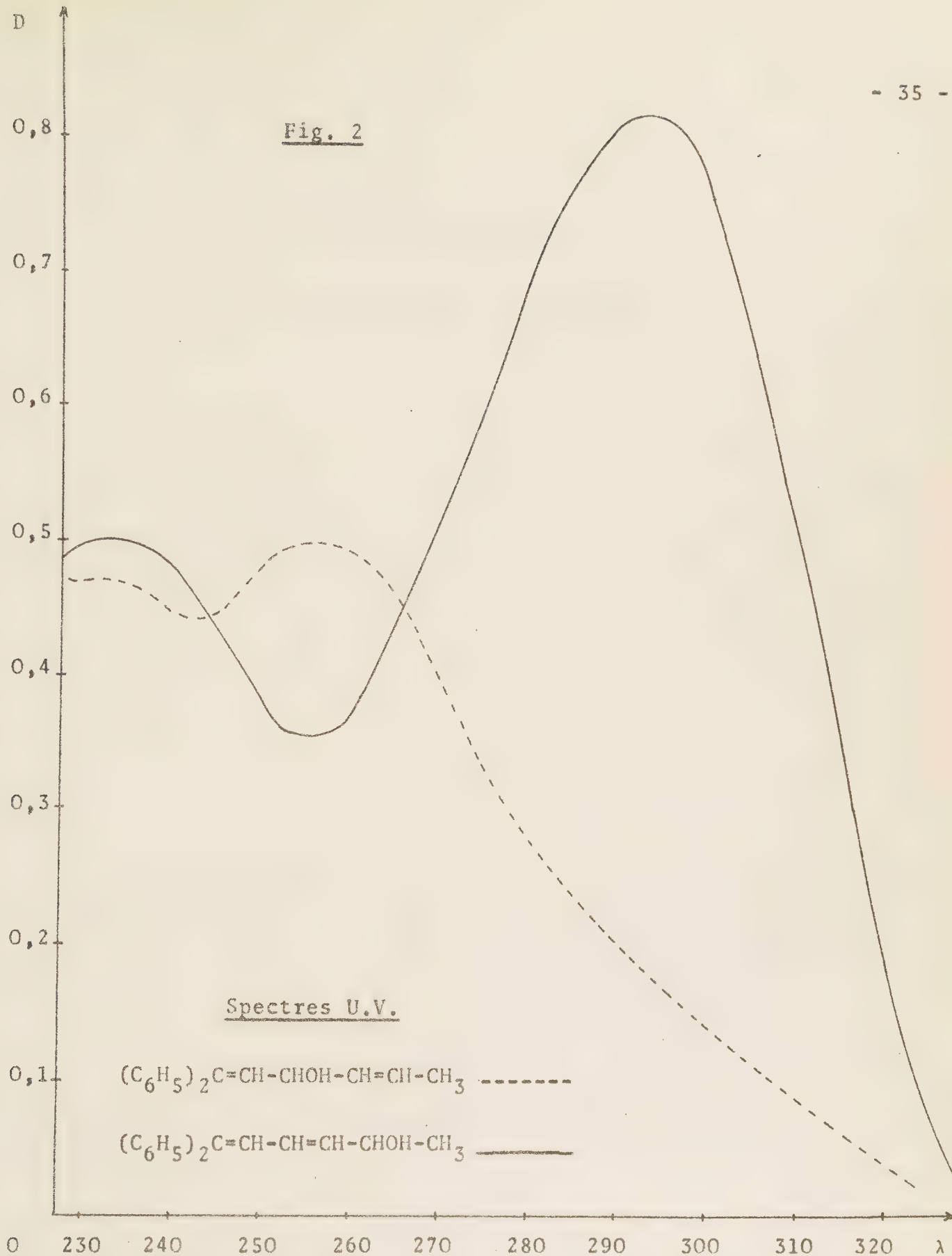
$$\underline{k_{25} = (1,62 \pm 0,03) 10^{-2} \text{ mn}^{-1}}$$

(*) La réaction d'isomérisation du pentadiénol est plus rapide que celle du butadiénol ; la raison en est, sans doute, que la présence d'un CH_3 en α d'un atome de carbone favorise sur ce dernier l'apparition d'une charge positive,



Si l'on opère dans les conditions d'acidité qui conviennent à l'homologue inférieur (HCl N/100), la réaction est ici trop rapide pour se prêter à des déterminations de cinétique.

Fig. 2



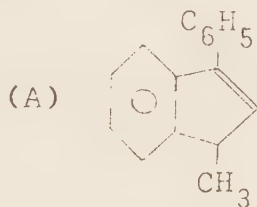
CHAPITRE 3

-:-:-:-:-

SYNTHESE DE DERIVES INDENIQUES A PARTIR =====

D'ALCOOLS α -ETHYLENIQUES β , β -DIPHENYLES. =====

L'action de l'anhydride acétique sur le diphényl-4,4 butène-3 ol-2 $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_3$, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique nous a donné, en petite quantité, un hydrocarbure cristallisé (F : 59-60°). En augmentant légèrement la proportion d'acide sulfurique, on favorise la **formation** de ce composé, déjà mentionné dans la littérature, mais obtenu par une autre méthode, et considéré comme étant le Phényl-3, méthyl-1 indène (*) [F : 59° (92), $E_{0,6} = 118-124^\circ$ (93)] .

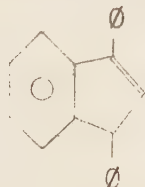


Une cryoscopie dans le benzène attribue à cette substance une masse moléculaire de l'ordre de 405 (calculé pour le phényl méthyl indène : 206). Elle constituerait donc, à notre avis, plutôt une forme dimère du phényl-3, méthyl-1 indène.

(*) Nous avons adopté la nomenclature : "Définitives rules for nomenclature of organic chemistry". (1957) cf. J. am. chem. Soc. 1960, 82, 5556.

Nous avons tenté d'atteindre d'autres carbures indéniques, à partir des alcools α -éthyléniques β , β -diphénylés dont nous avons réalisé la synthèse.

ZIEGLER et ses collaborateurs (94) avaient soumis le triphényl-1,3,3 propène-2 ol-1 : $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - C_6H_5$ à l'action de P_2O_5 . Nous avons repris leur essai et, comme eux, obtenu le diphényl-1,3 indène.

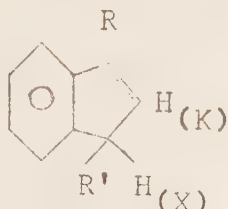


produit solide (F : 68-69°) monomère. (Cryoscopie : 242.Theor. M = 268). Nous n'avons jamais, ce faisant, observé la production de la forme cristalline (F : 84-85°) que DUFRAISSE et ENDERLIN (95) avaient obtenue par une autre méthode. La réaction donne un sous-produit (F : 217°) que ZIEGLER estime être le tétraphényltruxanne. Ce sous-produit est, en fait, celui même que l'on peut obtenir à partir du triphényllallène, et qui en constitue un dimère (cf. p. 25) L'identité de ces deux composés a été prouvée.

Si les spectres I.R. des dérivés indéniques ne présentent pas de particularités spécifiques, leurs spectres de R.M.N., très simples, sont, en revanche, tout à fait caractéristiques. Dans le cas particulier du diphényl-1,3 indène, le spectre, en plus du massif des protons aromatiques, présente 2 doublets : celui affecté au proton X ($\times$) situé à 4,65 ppm, et celui attribuable au proton K à 6,60 ppm, la constante de couplage J_{KX} étant de 2 Hz.

En traitant $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_3$ par P_2O_5 nous avons obtenu, non pas les cristaux (F : 59°), dont il a été fait

($\times$) A.M. WEIDLER (96) désigne de la manière suivante les hydrogènes du noyau indénique bisubstitué en -1,3.



mention en tête de ce chapitre, mais un produit liquide ($E_{0,2} = 120-122^\circ$) constitué d'un mélange de diphenyl-1,1 butadiène-1,3 et de phényl-3 méthyl-1 indène [A], sous sa forme monomère (93). Les caractéristiques du spectre de R.M.N. de ce dernier composé, déduites du spectre de notre mélange, et en tenant compte de diverses études (97, 98) effectuées sur les dérivés indéniques, sont en accord avec ce que l'on pouvait prévoir. Le groupement CH_3 se manifeste par un doublet à 1,31 ppm ($J_{\text{CH}_3-\text{X}} = 7,5 \text{ Hz}$), le proton H_K par un doublet à 6,46 ppm ($J_{\text{KX}} = 2,3 \text{ Hz}$) ; les autres signaux, celui de H_X et ceux des noyaux aromatiques se situant respectivement à 3,55 et près de 7,23 ppm.

Il n'est pas possible par chromatographie en phase vapeur, d'isoler l'indène substitué [A] hors du mélange qui le contient ; son passage sur colonne provoque une migration d'hydrogène qui l'isomérise en phényl-1, méthyl-3 indène [B] :



Si l'isomérisation des dérivés indéniques (93), sous l'effet d'un milieu basique, est une réaction connue, par contre, leur isomérisation au cours de traitements purement thermiques a été plus rarement mentionnée (99).

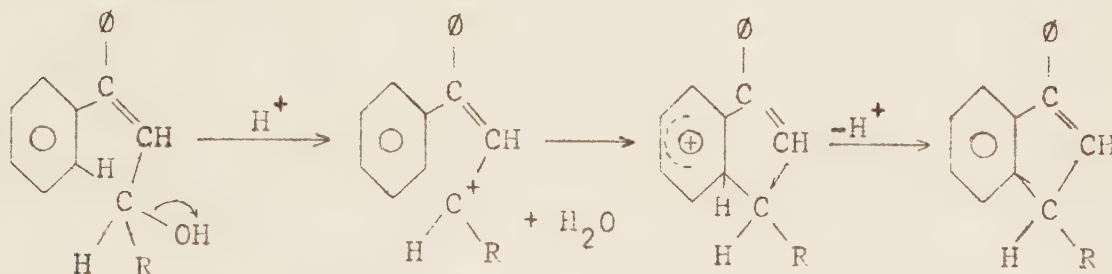
Le spectre de R.M.N. du phényl-1, méthyl-3 indène [B] diffère de celui de son isomère [A]. Le groupement CH_3 s'y révèle sous la forme d'un quadruplet à 2,13 ppm, dont les caractéristiques présentent des analogies avec celles du méthyl-3 indène.

Autres signaux : H_X multiplet à 4,48 ppm ($J_{\text{CH}_3-\text{X}} = 2,2 \text{ Hz}$)
 H_K " 6,21 ($J_{\text{CH}_3-\text{K}} = 1,7 \text{ Hz}$)
 $\emptyset$ vers 7,2 ppm

Le phényl-3 éthyl-1 indène a été préparé, à partir du diphényl-1,1 pentène-1 ol-3, dans les mêmes conditions que son homologue inférieur. Il est alors accompagné de diphényl-1,1 pentadiène-1,3, et se présente, lui aussi, sous l'aspect d'un liquide. La littérature (92) en avait signalé l'existence ($E_g=184^\circ$). Dans son spectre de R.M.N., déduit du spectre du mélange, on met en évidence les signaux caractéristiques suivants : CH_3 triplet à 0,96 ppm ($J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7,5 \text{ Hz}$) et H_K doublet à 6,53 ppm ($J_{KX} = 2 \text{ Hz}$), les autres signaux se présentent à 1,8 ppm (CH_2), 3,46 ppm (H_X) et 7,2 ppm ($\emptyset$).

Une transformation partielle en phényl-1, éthyl-3 indène isomère se manifeste comme dans le cas précédent, au cours d'une tentative de chromatographie préparative.

Le mécanisme de formation des dérivés indéniques doit être le suivant :

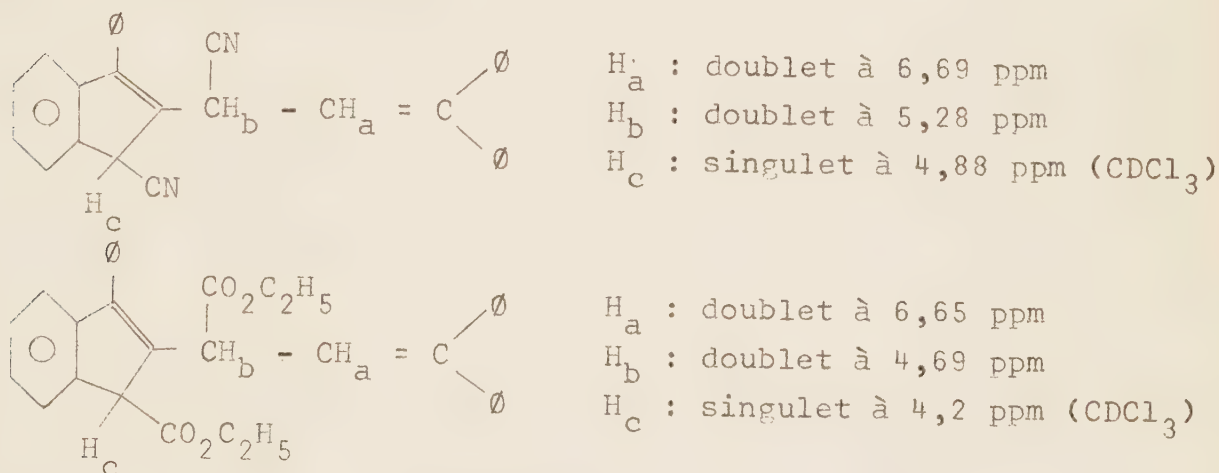


Lorsque le radical R est un reste purement hydrocarboné, donneur d'électrons par effet inductif, il augmente la densité électronique sur le carbone voisin, ce qui favorise la scission de l'hydroxyle. Il ne peut en être de même pour $\text{R} = -\text{CN}$ ou $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, groupements fortement attracteurs d'électrons. C'est sans doute une des raisons pour lesquelles, ayant pensé pouvoir atteindre, par deshydratation cyclisante, les indènes porteurs en 1, des radicaux $\text{R} = -\text{CN}$ ou $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, nous n'y sommes pas parvenus d'une manière satisfaisante. (x)

(x) B. WEINSTEIN (100) avait lui-même tenté, mais en vain, d'obtenir l'acide phényl-3 indène carboxylique-1 ($\text{R} = -\text{CO}_2\text{H}$) par une toute autre méthode.

Les opérations que nous avons réalisées, en présence de P_2O_5 , aussi bien avec le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile qu'avec le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle ont dû être menées dans des conditions énergiques ; elles nous ont vraisemblablement donné dans les deux cas, des dérivés indéniques, mais en majeure partie polymérisés (*).

Divers auteurs (87, 102, 103) ont proposé des formules pour les dimères d'indènes. En ce qui concerne les nôtres, leur étude par R.M.N. donne quelques indications sur leur nature possible : leurs spectres sont incompatibles avec l'existence d'un cycle butanique ; ils présentent beaucoup d'analogie (2 doublets et 1 singulet caractéristiques) avec le spectre du(triphényl-1,3,3 allyl)-2 diphényl-1,3 indène, dimère du triphényllallène (F : 217°) (cf. page 25), ce qui nous amène à leur attribuer des formules telles que les suivantes :



(*) O. BLUM-BERGMANN (101) mentionne avoir réussi à préparer l'ester méthylique correspondant ($R = -CO_2CH_3$) par action du carbonate diméthylique sur le phényl-3 indène lithium.

CHAPITRE 4

-:-:-:-:-

COMPORTEMENT DES ALCOOLS $\text{O}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$

=====

EN MILIEU BASIQUE.

=====

Des facteurs structuraux, tels que la présence en α de groupements attracteurs d'électrons peuvent conférer à certains atomes d'hydrogène, une acidité suffisante pour permettre leur arrachement par les bases.

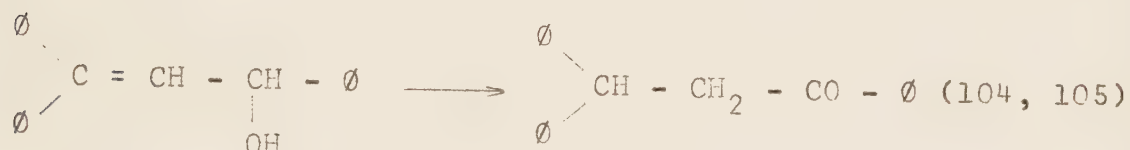
Nous pouvons nous attendre, dans le cas de notre cyanhydrine, de son amide, de son acide, et probablement aussi de l'alcool triphényl allylique ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) à rencontrer nous-même de telles réactions de prototropie.

a) Le contact du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile avec une base, n'entraîne pas une migration d'hydrogène avec formation de nitrile α -cétonique (ou de ses produits d'hydrolyse : acide + CNH) ; il provoque seulement une scission inverse de la formation de la cyanhydrine : de la diphényl acroléine est régénérée.

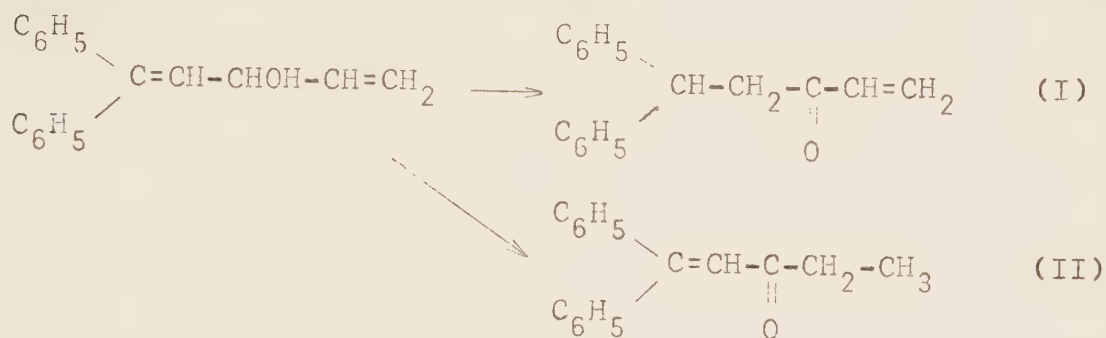
b) Le traitement de l'acide α -alcool en milieu basique (soude à 5 %) mène intégralement à l'acide α -cétonique saturé $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CO}_2\text{H}$. Deux dérivés cristallisés, la semicarbazone et la phényl hydrazone, sont aisément accessibles.

Le même acide-cétone peut être obtenu par saponification et isomérisation simultanées, sous l'action de lessives alcalines chaudes, soit du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 amide, soit du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle. Ni l'amide-cétone, ni l'ester-cétone n'ont pu être isolés.

c) Le groupement aromatique de l'alcool triphényl-1,3,3 allylique devrait y être suffisamment activant pour favoriser l'arrachement du proton en α . Cependant en milieu sodique à 10 %, au bain-marie, le produit reste inchangé. Ce n'est qu'en milieu plus fortement basique (tertiobutylate de potassium dans le D.M.S.O au bain-marie 2 heures, ou amidure de sodium dans un mélange T.H.F + H.M.P.T) qu'on obtient effectivement une réaction de prototropie, menant à la β,β -diphényl propiophénone :



d) Soumis à l'action d'un milieu basique, l'alcool $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ eût pu se prêter à l'observation d'une éventuelle prototropie. Deux possibilités pouvaient même se présenter, menant à deux cétones éthyléniques différentes :

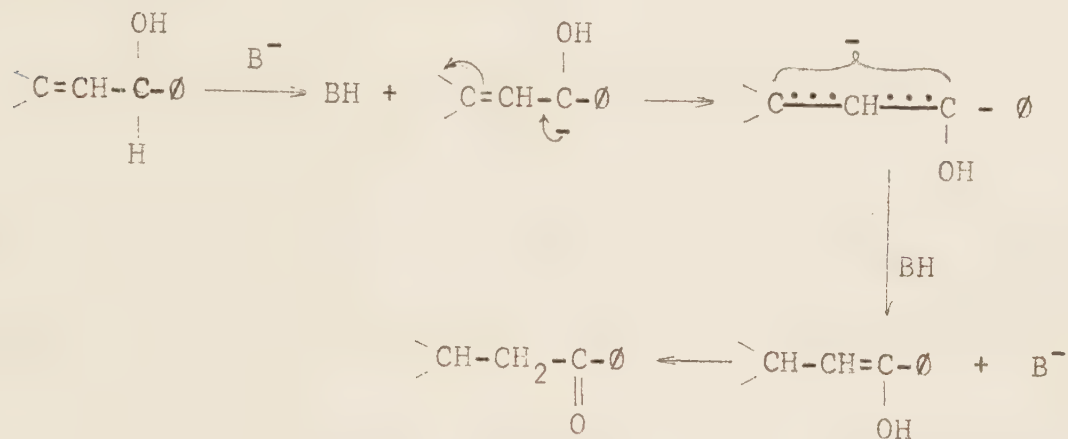


Le produit brut de la réaction fournit un spectre I.R. dans lequel figure bien une bande $\text{C} = \text{O}$, mais il n'est pas possible d'isoler une cétone définie : la majeure partie du produit se polymérise à la distillation. Nous ne pouvons tirer aucune conclusion certaine de ces observations.

TIFFENEAU (106), depuis longtemps, avait montré qu'en présence de potasse dans l'éthanol, le phényl vinyl carbinol s'isomérisait en phényl éthyl cétone,



la mobilité de l'hydrogène sur le carbone portant la fonction hydroxyle, étant due à la possibilité de former un carbanion stabilisé par résonance.



Nous avons vérifié que lorsque en bout de chaîne, il y avait un groupement non activant ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$), l'alcool éthylénique restait inchangé en milieu basique, même en présence de terbutylate de potassium.

CHAPITRE 5

-:-:-:-:-

REACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE.

=====

Nous avons rassemblé dans ce chapitre, l'examen de diverses réactions au cours desquelles nous avons observé la manifestation de substitutions nucléophiles, accompagnées ou non de transpositions.

Ces réactions (acétylation, chloration, solvolysé, éthoxylation) intéressent des alcools complexes (nitrile, acide, ester éthylique) ou non (diphényl-4,4 butène-3 ol-2, diphényl-1,1 pentène-1 ol-3, triphényl-1,3,3 propène-2 ol-1).

ACETYLATION DES ALCOOLS.

Le traitement par l'anhydride acétique, en l'absence de tout autre agent, de certains de nos alcools complexes (nitrile, acide, ester éthylique, ester méthylique), nous a conduit exclusivement à leurs acétates, issus d'une simple substitution. Il est vrai que ces dérivés offrent probablement la structure la plus favorisée, la double liaison y étant conjuguée avec les noyaux aromatiques.

Le traitement par le seul anhydride acétique respectivement des diphényl-4,4 butène-3 ol-2, diphényl-1,1 pentène-1 ol-3 et de l'alcool triphénylallylique nous a conduit à la formation d'une quantité importante de diènes, la réaction donnant lieu alors à une simple déshydratation. Pour acétyler ces alcools, nous avons opéré en présence de pyridine et nous devons ainsi nous attendre à obtenir des produits non transposés, ce que l'expérience a vérifié.

Les acétates des alcools $(C_6H_5)_2 C = CH - CH(OH) - CH_3$ et $(C_6H_5)_2 C = CH - CH(OH) - C_2H_5$ sont des liquides ; l'acétate triphényl allylique est un solide. Leur structure a été confirmée par R.M.N. Si ce dernier acétate, pour ne citer que lui, avait été formé avec transposition, il eut dû posséder la forme trans, ou tout au moins être constitué d'un mélange d'ester cis et d'ester trans. Son spectre de R.M.N. réalisé dans CCl_4 et $CDCl_3$ ne permet pas de conclure. Tout se passe comme si l'influence des groupements de part et d'autre de la double liaison était la même : les deux doublets de la chaîne carbonée y sont confondus pour donner un seul signal à 6,31 ppm (2 hydrogènes) qui s'ajoute au signal acétate à 2,03 ppm (3 hydrogènes) et aux signaux des protons aromatiques (près de 7,25 ppm).

Nous avons donc réalisé le spectre dans un autre solvant : le D.M.S.O deutéré permet au lieu d'un seul signal - CH< éthylénique, de faire apparaître 2 doublets respectivement à 6,13 et 6,45 ppm (J = 9,5 Hz, spectre AB), les autres signaux n'étant pratiquement pas modifiés. La constante de couplage montre qu'il ne s'agit pas d'un dérivé trans, ni d'un mélange de dérivé cis et de dérivé trans. Notre acétate solide



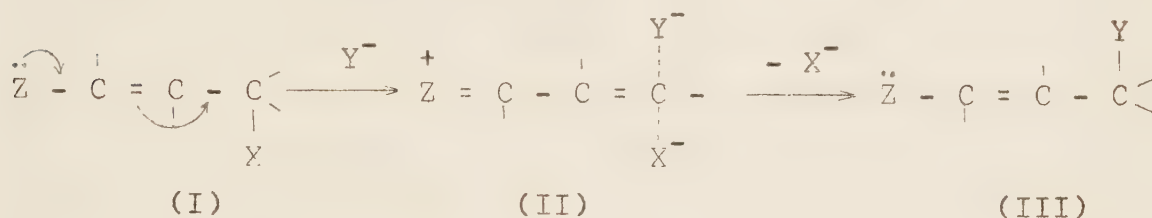
présente donc sa double liaison en position conjuguée avec les noyaux aromatiques. Il résulte d'une substitution réalisée sans transposition.

Il est bien connu que les alcools allyliques, à quelque classe qu'ils appartiennent, donnent des acétates non transposés, quand ils réagissent sur les anhydrides d'acides carboxyliques en présence d'une amine tertiaire telle que la pyridine (107, 108, 109, 110). Cependant, si l'on fait réagir, sur de tels alcools dont la formule présente divers substituants particuliers, les anhydrides seuls, on observe en général la formation d'un mélange d'acétates isomères, à moins qu'une des molécules en jeu - dans laquelle il y aurait conjugaison de liaisons multiples - fasse pencher l'équilibre totalement en sa faveur.

Le mécanisme probable d'acétylation d'un alcool débute par une attaque de l'oxygène de l'hydroxyle, la liaison C - O restant intacte, par un ion acylium $\text{R} - \text{CO}^+$, pour donner l'acétate et une molécule d'acide.

Le milieu ainsi devenu acide, peut être seul cause de la formation d'esters transposés ; aussi la principale fonction de la pyridine est-elle de soustraire du milieu l'acide au fur et à mesure de sa formation : dans de telles conditions, l'acétylation est une substitution bimoléculaire ($\text{S}_\text{N}2$).

Nos dérivés diphénylés, étant donnée leur structure, pourront réagir, le cas échéant, selon un tel mécanisme. En effet tout groupement Z donneur d'électrons, placé tel qu'en (I) abaisse l'énergie d'activation de la molécule puisqu'il contribue à favoriser l'établissement du complexe de transition :



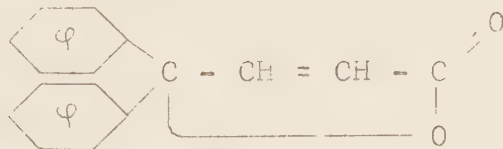
Un groupement phényle - à fortiori deux de ces groupements - peut, en telle place, jouer un tel rôle par effet mésomère ; il doit donc favoriser le déroulement d'un mécanisme S_N2 .



CHLORATION DES ALCOOLS.

- Le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile et l'ester éthylique correspondant réagissent très facilement avec SOCl_2 en présence de pyridine. Ils donnent exclusivement l'un et l'autre avec un rendement excellent, les α -chlorures. Aucune trace d'isomère γ -chloré n'a jamais pu être mise en évidence. Ces résultats sont semblables à ceux observés avec le nitrile et les esters vinylglycoliques (3).

Le diphényl-4,4 chloro-2 butène-3 oate d'éthyle a été isolé pour la première fois en tentant de préparer l'ester éthylique dérivé du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile. En solution alcoolique saturée de HCl à basse température (-15°C) ce nitrile α -alcool donne, en fait, l'ester éthylique α -chloré $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, accompagné d'huiles incristallisables. La distillation de ces dernières donne la lactone :

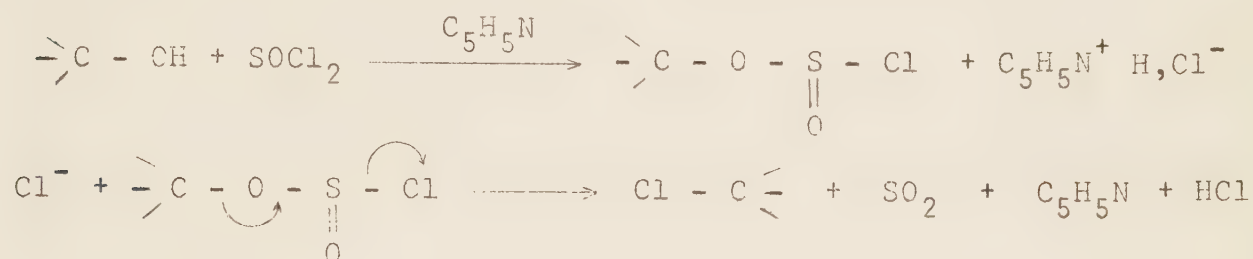


substance dont la genèse, impliquant l'intervention d'un phénomène d'anionotropie, a déjà été envisagée (cf. page 21).

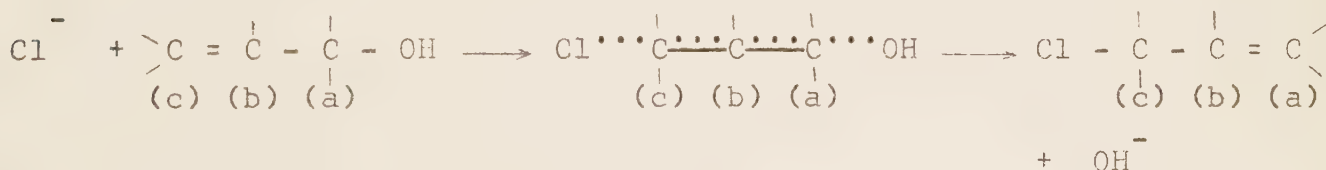
- Nous avons vainement essayé de chlorer l'acide α -alcool. Ce dernier semble réagir, mais nous ne sommes jamais parvenus à isoler d'acide halogéné défini. La masse obtenue redonne des cristaux d'acide α -alcool initial lorsqu'on tente, à l'aide d'un solvant comme le tétrachlorure de carbone, d'en extraire un corps pur.

- Traités par SOCl_2 en présence de pyridine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ fournissent des chlorures instables qui se décomposent lentement à la température ambiante. Il n'est possible de les purifier ni par distillation, ni par chromatographie sur colonne, opérations au cours desquelles ils se déchlorhydratent pour donner des diènes (cf. page 22).

Nous avons constamment employé SOCl_2 comme réactif de chloration. On sait que l'action de ce produit sur les alcools est complexe et dépend essentiellement des conditions opératoires : en présence de pyridine, la substitution d'un OH par un Cl passe pour être très fréquemment liée à un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$.



Cependant certains pensent (111, 112) que la pyridine, donnant avec le chlorure d'hydrogène un chlorhydrate insoluble, son utilisation conduit quelquefois à des mélanges d'isomères halogénés, en raison de l'ionisation (réaction $\text{S}_{\text{N}}1$) provoquée par des phénomènes d'adsorption en surface ; de même l'encombrement stérique autour d'un atome de carbone secondaire peut sensiblement réduire la possibilité d'une réaction $\text{S}_{\text{N}}2$, et favoriser par exemple la naissance d'un produit transposé par un processus $\text{S}_{\text{N}}2'$, dont la naissance peut être cependant gênée par des substituants encombrants :



A de rares exceptions près, les réactions $\text{S}_{\text{N}}2'$ n'ont été observées qu'avec des systèmes allyliques dans lesquels le

substituant OH était secondaire ou tertiaire, le carbone (c) ne portant aucun groupe substituant (113).

Nos molécules diphénylées y sont donc peu sujettes.

Nos dérivés chlorés - l'ester éthylique chloré entre autres, qu'il est possible de parfaitement purifier - donnant lieu, même à basse température, à un phénomène d'échange avec le nitrate d'argent, en milieu hydro-acétonique, nous aurions pu, l'ayant un moment envisagé, entreprendre des mesures de cinétique comparables à celles décrites par H. MARTIN (114) et concernant des produits très voisins des nôtres. Cependant les problèmes posés par l'utilisation d'un tel solvant (115, 116, 117), le peu de rigueur à attendre des résultats expérimentaux et, surtout, la mise en garde de Ch. PREVOST (118) contre "les théories échafaudées sur de telles mesures peu précises" nous ont décidé à ne pas donner suite à ce projet.

ACETYLATION DES HALOGENURES.

Les acétates que nous avons obtenus, par action sur les chlorures, de l'acétate de sodium dans l'anhydride acétique ont été reconnus non transposés. Ce sont les mêmes que ceux que nous avons atteints, par acétylation directe des alcools allyliques correspondants (cf. page 45).

Une méthode classique pour passer d'un halogénure à l'acétate correspondant consiste à le chauffer en présence d'une solution acétique d'acétate de sodium. Elle nous a fourni le même résultat. Les acétates obtenus dans ces conditions sont toutefois un peu moins purs ; ils sont probablement souillés de produits nés de l'action d'un acide sur nos alcools allyliques : produits de déshydratation, (cf. page 22), ou dérivé acétylé transposé. Dans ces conditions, l'halogénure peut en effet être attaqué soit par une molécule d'acide acétique - c'est alors une acétolyse - soit par l'ion CH_3COO^- . La réaction est rapide mais elle conduit presque toujours à un mélange d'isomères lorsqu'on s'adresse à un chlorure de type allylique.

Sous l'action de l'acétate de sodium ou de potassium, en solution dans l'anhydride acétique, les chlorures allyliques réagissent par contre, toujours sans transposition. Dans ce solvant moins polaire que l'acide acétique, les phénomènes de solvation sont en effet limités. Nous avons vérifié qu'il en est de même, dans un solvant comme l'acétone, dont la polarité est très proche de celle de l'anhydride acétique. La réaction d'acétylation peut être considérée comme étant du type $\text{S}_{\text{N}}2$, dans ces deux derniers cas.

ALCOXYLATION DES HALOGENURES.

A - Nos halogénures diphénylés se sont révélés très réactifs vis à vis des alcools. C'est ainsi que :

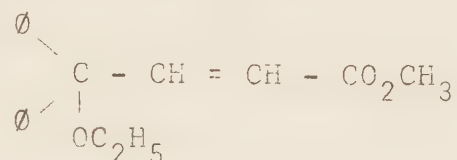
a) La simple dissolution, à chaud, dans l'alcool éthylique de $\text{O}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CN}$ provoque la formation d'un éthoxynitrile de structure crotonique $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH} = \text{CH} - \text{CN}$. En réalité, un spectre de R.M.N. réalisé sur le produit à l'état brut le révèle constitué d'un mélange : l'éther transposé de type trans ($J \sim 16 \text{ Hz}$) y est accompagné d'une petite quantité de nitrile α -éthoxylé. En raison des conditions expérimentales - absence d'agent fortement basique - on peut probablement conclure à un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$.

b) Lors d'un essai de préparation de l'ester méthylique hydroxylé $\text{O}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{CH}_3$, à partir du nitrile, en solution méthanolique saturée de HCl, à basse température (*), (-15°C), nous avons obtenu une réaction semblable et abouti à un mélange, dont nous ne sommes parvenus à isoler en quantité importante, sous forme solide qu'un méthoxy-ester. Ce dernier est de structure transposée. Son spectre U.V. ne présente pas en effet l'absorption proche de 250 nm ($\epsilon \sim 15\,000$) caractéristique de l'ensemble $\text{O}_2\text{C} = \text{CH} -$, mais seulement celle caractéristique des noyaux aromatiques isolés.

(*) Si l'on traite le nitrile par HCl en solution alcoolique bouillante, on obtient, quel que soit l'alcool, le seul diphényl-4,4 butène-2 olide. Dans ce cas, la réaction se borne à une transformation du nitrile en acide. Même si, à l'équilibre, un faible pourcentage des molécules ainsi traitées subit une migration d'hydroxyle, l'équilibre se voit totalement déplacé en faveur de l'isomère subissant la cyclisation, ce qui explique la production exclusive de lactone (cf. page 21).

Son spectre de R.M.N. en confirme le fait par la présence de deux doublets éthyléniques à 6,05 et 7,47 ppm dont la constante de couplage ($J = 17$ Hz) s'accorde avec une structure trans telle que la suivante : $(C_6H_5)_2 C(OCH_3) CH = CH - CO_2CH_3$ (diphényl-4,4 méthoxy-4 trans butène-2 oate de méthyle). Les huiles qui l'accompagnent contiendraient principalement son isomère α -méthoxylé (cf. page 9), souillé de dérivés halogénés.

Ce γ méthoxy-ester est de stabilité restreinte. Il n'est pas possible de le purifier en utilisant l'alcool méthylique. Le seul solvant qui semble permettre de le recristalliser est l'alcool éthylique, mais l'analyse et le spectre de R.M.N. des cristaux qu'on obtient ainsi, prouvent que le produit initial a subi une réaction d'échange. Ces cristaux constituent en fait le dérivé :



nettement plus stable que son homologue inférieur méthoxylé.

Notre nitrile-alcool, en raison des substituants aromatiques qu'il offre en position γ est, en milieu hydroalcoolique fortement acide, porté à donner un carbocation mésomère. Celui-ci réagit avec le solvant tout aussi bien qu'avec tout autre réactif nucléophile présent, et donne lieu ainsi à substitution monomoléculaire S_N1 . Il en résulte des produits de substitution transposés ou non, les uns chlorés, les autres alcoxylés, selon que sont mis en jeu des ions Cl^- ou OR^- .

c) L'éthanol réagit sur l'ester éthylique α -chloré $\emptyset_2 C = CH - CHCl - CO_2Et$: un ester-éther $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOC_2H_5 - CO_2C_2H_5$ prend ainsi naissance. C'est apparemment le seul produit de substitution que met en évidence un spectre de R.M.N. réalisé sur le résultat brut de l'opération ; la formation, en dose indécélable, de son isomère γ -éthoxylé ne peut cependant pas être totalement exclue.

Cet α -éther-ester est le même que celui déjà isolé au cours des essais d'estérification directe du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque par l'alcool éthylique en présence d'un acide fort (cf. page 9).

Dans le cas du nitrile éthoxylé, l'énergie de résonance du groupement nitrile et de la double liaison est le facteur dominant auquel se plie la réaction de substitution ; elle est plus importante que celle d'un groupement ester conjugué avec une double liaison. Dans ce dernier cas, l'énergie de conjugaison des groupements phényles avec la double liaison peut redevenir prépondérante c'est ce qui a lieu pour l'ester éthylique éthoxylé, mais non pour l'ester méthylique éthoxylé.

d) En chauffant à reflux $(C_6H_5)_2 C = CH - CHCl - CH_3$ et $(C_6H_5)_2 C = CH - CHCl - C_2H_5$ dans l'alcool éthylique bouillant, on provoque surtout leur déchlorhydratation, avec naissance respective de diphényl-1,1 butadiène-1,3 et du diphényl-1,1 pentadiène-1,3 (cf. page 22).

Ce dernier carbure est pratiquement l'unique résultat du traitement du diphényl-1,1 chloro-3 pentène-1.

Le diphényl-1,1 chloro-3 butène-1 par contre donne naissance à une petite quantité de dérivé éthoxylé non transposé, par une réaction concurrente de la réaction d'élimination : il naît même un peu de diphényl-4,4 butène-3 ol-2 si la réaction a été faite avec de l'alcool aqueux.

En résumé, lorsqu'elle n'est pas nulle l'action des alcools sur les halogénures allyliques, en l'absence de réactifs alcoylés (méthoxylé, éthoxylé) donne en général le mélange de deux éthers isomères : transposé et non transposé, le plus stable thermodynamiquement pouvant seul finalement être mis en évidence. Lorsque la nature de l'alcool le permet, les produits de substitution sont souvent concurrencés par des dérivés d'élimination.

B - Nous avons traité nos halogénures, chaque fois qu'il nous a été donné de les posséder, par des alcoolates alcalins ; nous avons choisi d'opérer dans le toluène, milieu n'ayant pas la possibilité de participer lui-même à la réaction d'échange.

a) Les diphényl-1,1 chloro-3 butène-1 et diphényl-1,1 chloro-3 pentène-1 donnent, dans ces conditions, essentiellement lieu à réaction d'élimination intramoléculaire ; ils fournissent respectivement les diènes $(C_6H_5)_2C = CH - CH = CH_2$ et $(C_6H_5)_2C = CH - CH = CH - CH_3$. Tout au plus des traces de produits éthoxylés accompagnent-ils ces carbures.

Les réactions d'élimination sont, par rapport aux réactions de substitution, favorisées par tout facteur susceptible de stabiliser l'oléfine formée. Nos chlorures soumis à des réactifs très basiques, peu polarisables comme les ions éthylate, et pouvant conduire à des substances polyéthyléniques hautement conjuguées, on pouvait s'attendre aux faits expérimentaux observés.

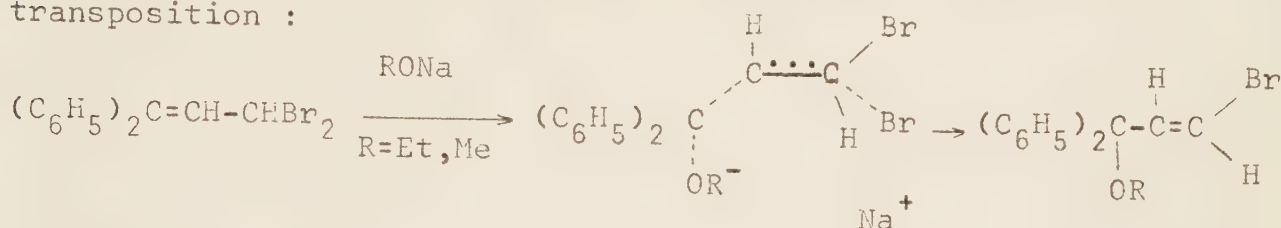
b) Le diphényl-4,4 chloro-2 butène-3 oate d'éthyle soumis à l'action de l'éthylate de sodium donne uniquement naissance au produit de substitution normal $(C_6H_5)_2C=CH-CH(OC_2H_5)-CO_2C_2H_5$ également accessible, nous l'avons vu, comme sous-produit, lors de la tentative d'estérification directe de l'acide-alcool, catalysée par un acide (cf. page 9). Une réaction concurrente d'élimination n'étant pas ici possible, le fort caractère nucléophile du réactif employé a donné lieu probablement à une substitution S_N2 .

c) Nitrile α -chloré.

Lors de la réaction avec un alcoolate, la majeure partie du produit est résinifiée. La distillation de la masse obtenue ne permet d'isoler que quelques gouttes de diphényl acroléine.

Les alcoolates, fortement nucléophiles, en suspension dans un liquide peu polaire comme le toluène réagissent, le plus souvent, avec les halogénures secondaires et à fortiori primaires, de type allylique par un mécanisme bimoléculaire, et donnent les produits non transposés de substitution. Il en est souvent de même lorsque au lieu du toluène, on opère au sein d'alcool.

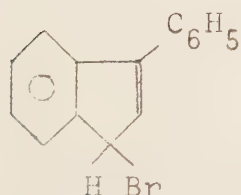
F. TODA et H. TANI (*) (119) ont cependant montré que l'action de l'éthylate ou du méthylate de sodium, en milieu alcoolique, sur le diphenyl-1,1 dibromo-3,3 propène, donne lieu à transposition :



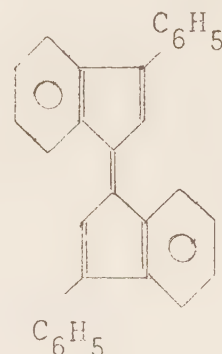
Ils estiment qu'une telle substitution peut être le résultat d'un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2'$, ce qui peut paraître surprenant en raison de l'encombrement des noyaux aromatiques.

Leur dérivé méthoxylé s'était révélé moins stable que son homologue éthoxylé, constatation à rapprocher de celle que nous avons nous-même faite et qui a été mentionnée dans le paragraphe précédent.

(*) Ces mêmes auteurs mentionnent que lorsque $\text{R} = t \text{ Bu}, t \text{ Am.}$, il se forme le dérivé indénique suivant :



se transformant à son tour en :



La conjugaison d'une double liaison et d'un noyau phényle est généralement considérée comme un facteur important de stabilisation. Pourtant parmi d'autres causes moins souvent invoquées, il semble que les facteurs polaires puissent jouer un grand rôle sur la stabilité relative d'éthers isomères (120) : des composés comportant sur le même carbone deux ou trois groupements attracteurs d'électrons - les noyaux aromatiques peuvent jouer ce rôle par effet inducteur, bien évidemment OH et OCH_3 - s'isomérisent ainsi facilement en d'autres dans lesquels tous ces groupements ne sont plus situés sur le même atome (121).

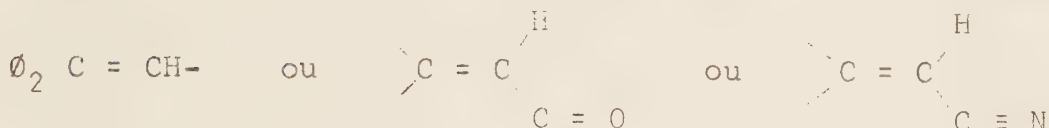
Dans une étude récente (122), certains auteurs ont montré que l'effet polaire du groupement OCH_3 , l'encombrement stérique et la conjugaison exerçaient tous une influence également importante sur ces équilibres, d'autant plus que l'énergie de conjugaison du groupe phényle avec une double liaison est faible, de l'ordre de 1 kcal./mole (123).

CHAPITRE 6

-:-:-:-:-

SPECTRES ULTRAVIOLETS =====

Ceux de nos dérivés qui offrent les conjugaisons



absorbent le rayonnement ultraviolet dans des domaines de longueurs d'onde bien définis et différents. Nous avons donc étudié l'absorption ultraviolette des diverses substances que nous avons préparées. La comparaison de leurs spectres, l'observation de modifications traduisant des différences de structure, nous a souvent permis de choisir entre plusieurs formules, en cas d'ambiguïté.

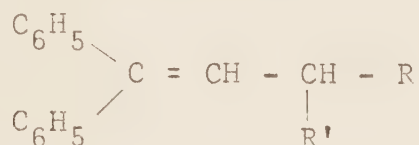
Beaucoup de nos dérivés présentent, comme le diphényl éthylène (74), une forte absorption vers 250 nm. Lorsque cette position n'est pas déterminée à priori du simple fait de leur origine, nous pouvons en conclure que leur liaison éthylénique y est conjuguée avec les noyaux aromatiques. Ce sont des produits qui ont conservé l'architecture moléculaire de la diphényl acroléine. Le spectre ultraviolet d'une molécule complexe n'est pas toutefois "la somme" des spectres particuliers à chacun des groupements d'atomes qui la constitue ; il traduit le résultat d'une interaction entre tous ces groupements.

Pour la famille de produits que nous avons étudiés, le principal phénomène d'absorption lumineuse peut être attribué à une transition $N \rightarrow V$ ($\pi \rightarrow \pi^*$). L'introduction dans une molécule

d'un groupement auxochrome (*) peut modifier ses caractéristiques d'absorption U.V. par la présence des électrons qu'il apporte : la bande d'absorption est alors déplacée vers le domaine des plus grandes longueurs d'onde.

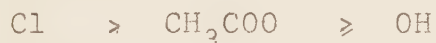
La présence en bout de chaîne d'un groupement chromophore n'est de son côté pas négligeable. Dans le cas de l'acide et des esters normaux, la bande correspondant à $C=O$, près de 290 nm, est peu intense et souvent masquée par l'absorption décrite précédemment. L'absorption dans ce domaine est attribuée à une transition $N \rightarrow Q$ résultant de l'excitation d'une orbitale non liante, localisée sur un atome, à une orbitale antiliante (transition $n \rightarrow \pi^*$).

Dans nos alcools de formule générale



(avec $\text{R}' = \text{OH}$) le maximum d'absorption est, si R est un groupement insaturé, déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au diphényl-4,4 butène-3 ol-2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$).

L'auxochrome R' en α de la fonction éthylénique a, de son côté, une influence analogue qui donne lieu à classement dans l'ordre décroissant suivant :



Les spectres U.V. de certains autres de nos produits sont d'un type nettement différent. Si une augmentation de la

(*) Ce terme étant pris dans le sens qu'on lui donne aujourd'hui (124) : est un auxochrome tout atome ou groupement qui apporte des électrons p ; un chromophore étant celui qui apporte des électrons π .

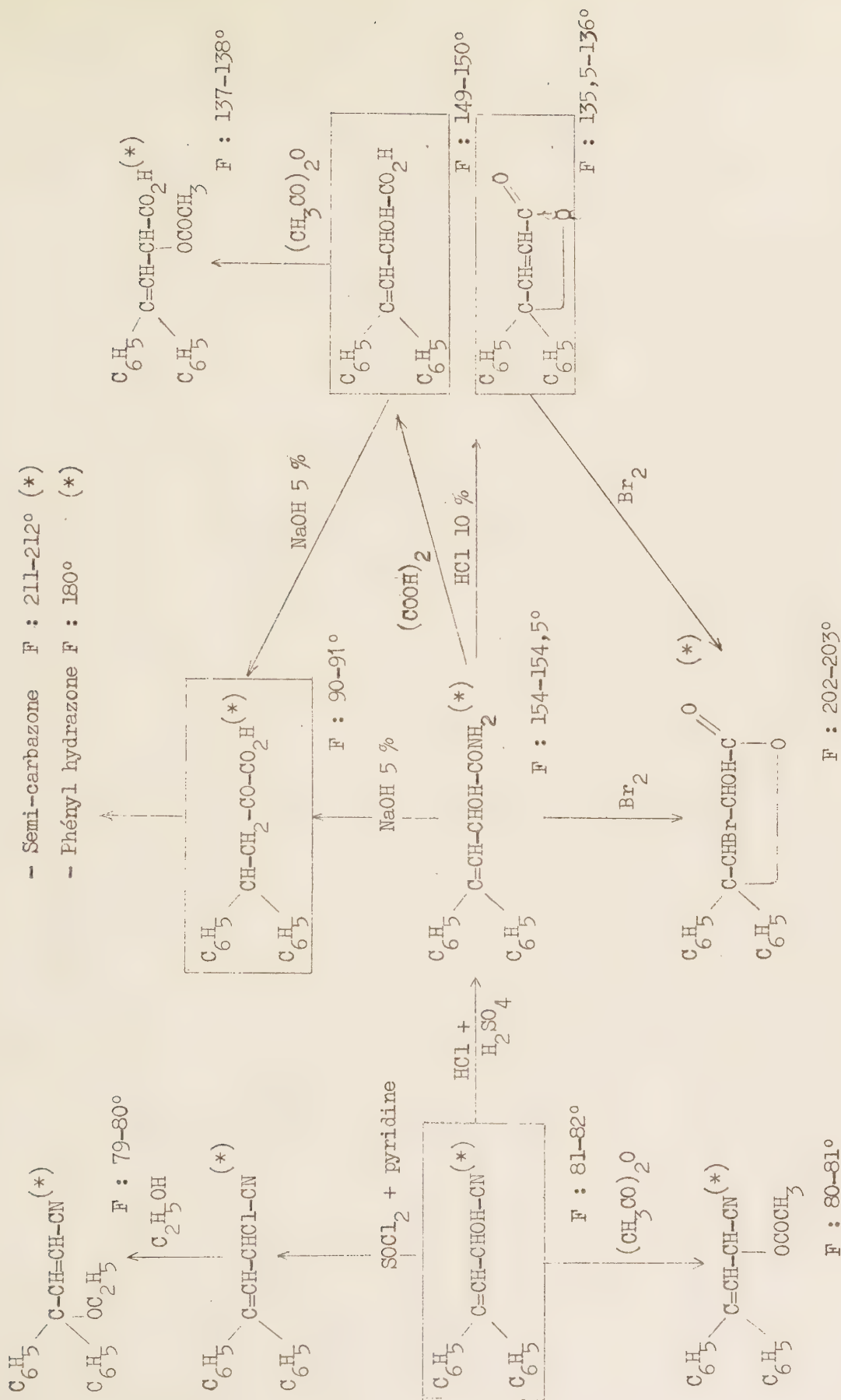
conjugaison - c'est le cas, par exemple, pour le diphényl-1,1 pentadiène-1,3 - se manifeste par une augmentation de la longueur d'onde maxima d'absorption, et du coefficient d'extinction moléculaire, une absence de conjugaison entre double liaison et noyaux aromatiques présentera une absorption à une plus faible longueur d'onde et une diminution du coefficient d'extinction moléculaire. On pouvait s'attendre à trouver séparément les maxima caractéristiques des structures $\text{>C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ et $\text{>C} = \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ et tels qu'ils s'observent dans le spectre du diphényl méthane (125, 126), ceux du noyau aromatique.

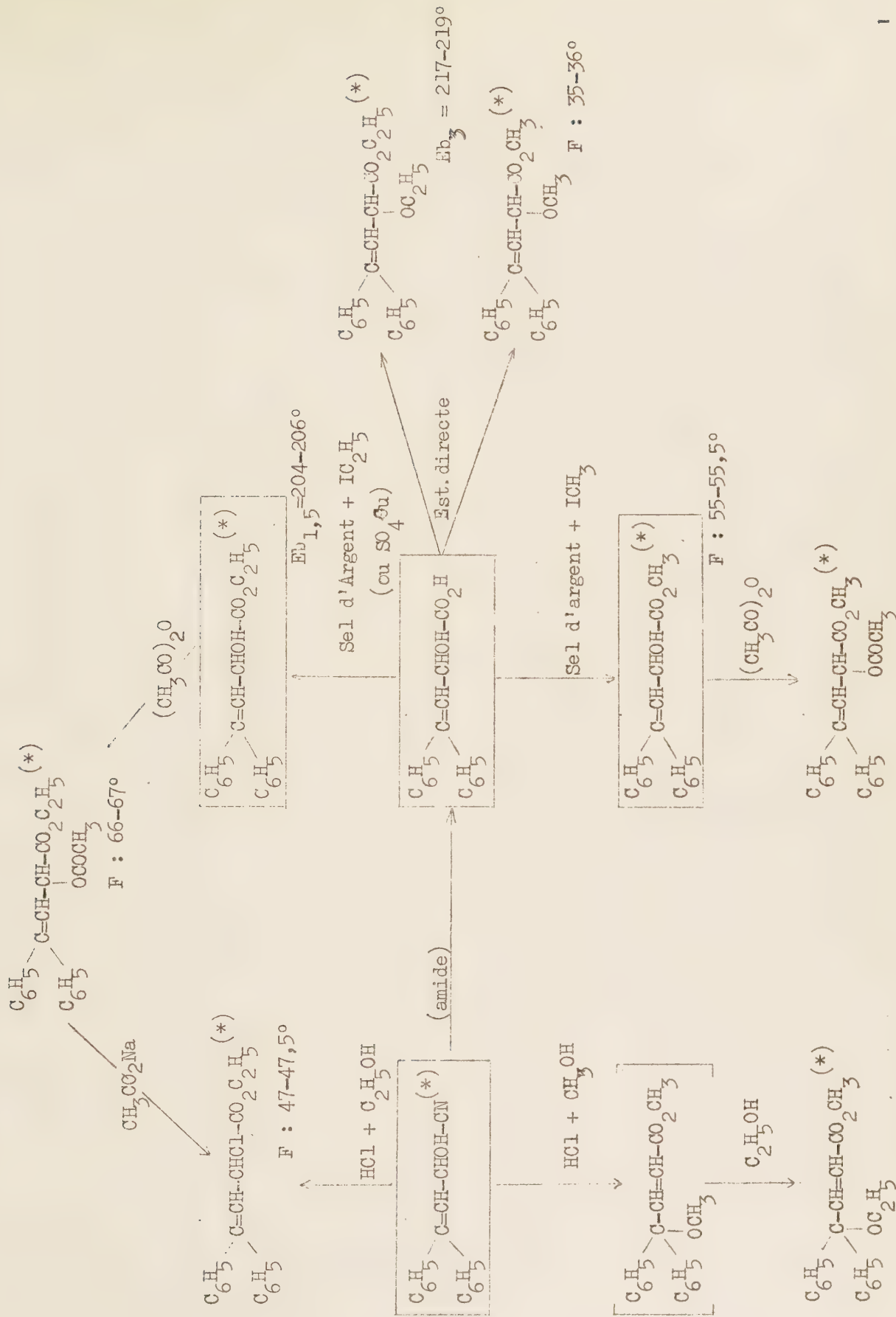
En réalité les spectres du diphényl-4,4 éthoxy-4 butène-2 nitrile, du diphényl-4,4 éthoxy-4 butène-2 oate de méthyle n'offrent, pas plus que ceux de la lactone ou de l'acide α - cétonique de bandes d'absorption nettement marquées ; on y repère seulement quelques points d'inflexion.

L'ensemble des caractéristiques des spectres U.V. de nos dérivés (longueurs d'onde maxima d'absorption, coefficient d'absorption moléculaire; solvant utilisé) est décrit à la fin de la partie expérimentale.

Les principaux dérivés (pour chacun desquels nous précisons soit le point d'ébullition, soit le point de fusion) dont nous avons réalisé la synthèse à partir de la diphenyl acroléine, ainsi que les réactions qui leurs ont donné naissance sont résumés dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (pages 62, 63, 64, 65). Ceux qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été mentionnés dans la littérature, sont marqués d'un astérisque.

Les tableaux 1 et 2 concernent les produits obtenus à partir du diphenyl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile ; les tableaux 3 et 4, ceux nés par l'intermédiaire de magnésiens.





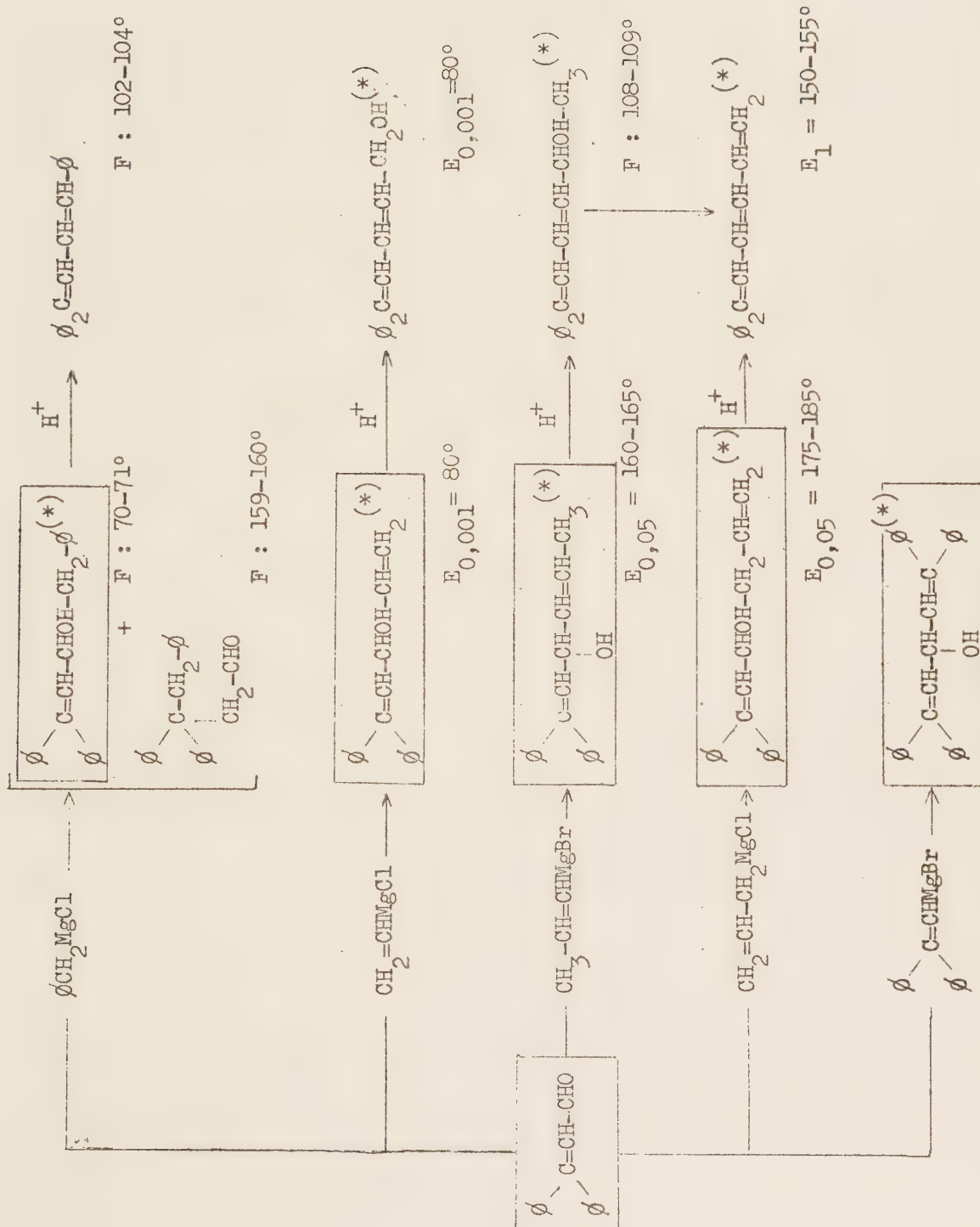


Tableau 4

C O N C L U S I O N

Nous avons, en condensant à la diphényl acroléine l'acide cyanhydrique ou des magnésiens, dessein de préparer divers alcools multifonctionnels dont les réactions puissent apporter une contribution à la connaissance des phénomènes de transposition intramoléculaire, et d'étudier ces réactions.

La facilité avec laquelle s'y manifeste l'activité du groupement hydroxyle, que ce soit par un processus monomoléculaire ou bimoléculaire s'est révélée être une des caractéristiques fondamentales de nos molécules. Les exemples de substitution avec transposition y sont rares ; les cas de prototropie y sont réservés aux seuls composés possédant en α de la fonction hydroxyle un groupement "activant" ayant la possibilité de former un carbanion stabilisé par résonance. Une déshydratation interne est souvent observée ; elle s'accompagne ou non de cyclisation, menant tantôt à des diènes conjugués, tantôt à des indènes, selon les conditions opératoires.

Les réactifs utilisés - autant que les groupements fonctionnels présents en bout de chaîne dans nos molécules - jouent souvent le rôle essentiel dans l'orientation prise par nos réactions. Celles de solvolysé donnent généralement naissance à un mélange d'isomères, la structure souvent favorisée étant celle dans laquelle la double liaison est conjuguée avec les noyaux aromatiques.

Les alcools α, α' - diéthyléniques β, β - diphénylés s'isomérisent facilement en milieu acide et donnent alors des isomères totalement conjugués où la fonction alcool se situe le plus loin possible des noyaux aromatiques ; en aucun cas, nous n'avons pu observer la naissance d'alcools tertiaires, dont la formule eut

comporté, sur le même atome de carbone, le groupement OH et les deux noyaux.

Même si l'énergie de conjugaison entre ces deux noyaux et la double liaison éthylénique n'est pas très élevée, il est certain qu'elle constitue pour les molécules de nos composés un facteur important de stabilisation.



P A R T I E

-:-:-:-:-

E X P E R I M E N T A L E

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

— 2 —

[illegible]

(*) Renseignements fournis par l'U.C.L.A.F.

global en aldéhyde pur, lorsque celui-ci provient de sa combinaison bisulfite, atteint 80 %. L'aldéhyde retiré de son complexe parasulfanilique est légèrement souillé de produits colorés. Le rendement en distillat pur n'est, dans ce cas, jamais supérieur à 60 %.

Après un certain temps de conservation, la diphényl acroléine est souvent souillée de traces d'acide $\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ (F : 161-162°) (49, 50), résultat d'une oxydation spontanée.

La semi-carbazone (F : 219-220°), la 2,4 dinitrophényl hydrazone (F : 207-208°) et la phényl hydrazone (F : 180°) de la diphényl acroléine sont connues (129,130). Il nous a été facile de les reproduire.

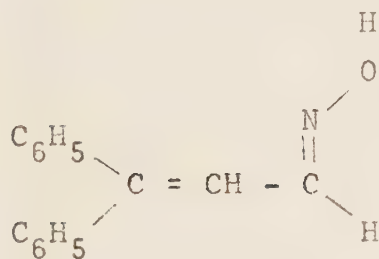
Nous avons réalisé son oxime, selon la méthode de J. GLINKA (131).

On mélange les solutions suivantes : 4,2 g de soude dans 10 cm³ d'eau, 6,6 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 15 cm³, et 9,8 g de diphényl acroléine dans 40 cm³ d'alcool éthylique. Après abandon durant deux jours à température ambiante, il se dépose, et on peut séparer 3,7 g d'oxime syn (F : 100-100,5°, éther de pétrole). Au cours d'une semaine d'attente, il se dépose un complément de solides, mélange cette fois d'isomères syn et anti, qu'il est possible de séparer l'un de l'autre par recristallisation fractionnée. La forme anti (F : 132,5-133°, alcool éthylique-eau : 2/3) est la moins soluble dans CCl_4 ou l'acétone.

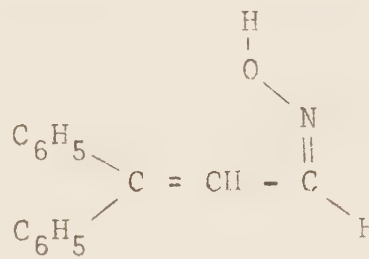
On récupère le maximum d'oxime anti en opérant comme suit : le mélange brut d'isomères (2,7 g en solution dans 30 cm³ de benzène sec) est abandonné à température ambiante avec de l'acide chlorhydrique ; il donne 3,06 g de chlorhydrate d'oxime $\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{NOH}, \text{HCl}$; 1,2 g de ce sel traité par 10 cm³ d'une solution aqueuse à 20% de Na_2CO_3 est extrait 2 fois avec 10 cm³ d'éther ; l'évaporation de la solution éthérée abandonne 0,8 g d'oxime anti.

L'étude par R.M.N. d'échantillons des deux oximes isomères les montre l'un et l'autre purs. La résonance du proton (sur le carbone de la fonction oxime) a lieu à un champ inférieur pour la forme syn que pour la forme anti.

syn δ_{CH} : doublet : 7,85 ppm ($J = 10,5$ Hz)
 anti δ_{CH} : doublet : 7,81 ppm ($J = 10,5$ Hz) ($CDCl_3$)



Syn



Anti

Cela s'explique par la plus grande proximité de l'oxygène dans la forme syn, ce qui provoque un abaissement de glissement chimique du proton, par rapport à la forme anti. Il semble que ce résultat puisse être généralisé (132).

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 NITRILE.

La méthode qui nous a donné les meilleurs résultats s'écarte totalement de celle qui conduit au nitrile vinylglycolique (3) ; elle se rapproche, par contre, de celle préconisée pour la préparation du nitrile styrylglycolique (133)(Phényl-4 hydroxy-2 butène-3 nitrile).

On ajoute goutte à goutte 41 cm³ de HCl concentré au mélange, correctement agité et maintenu à 0°, de 105 g d'aldéhyde $(C_6H_5)_2C = CH - CHO$, 46 g de KCN et 500 cm³ d'éther. L'addition terminée, on poursuit l'agitation durant 1 heure au bain glacé, puis essore pendant 30 minutes hors du bain laissant ainsi le tout revenir à la température ambiante. La phase étherée, séparée des produits minéraux solides, est lavée avec 25 cm³ d'une solution de HCl 1/1, séchée sur Na_2SO_4 puis soumise à distillation.

Le lavage final à l'acide chlorhydrique est indispensable : s'il n'est pas effectué, le résidu qui subsiste après élimination de l'éther forme un liquide épais, incristallisable, dont la distillation ne permet de retirer rien d'autre que la diphényl acroléine initiale.

Si on a pris soin, au contraire, de le réaliser, on se trouve après départ du solvant, en possession d'un jus épais fortement coloré en jaune, qui se prend lentement en une masse compacte. Par recristallisation dans du sulfure de carbone, on en retire des cristaux blancs de cyanhydrine $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CN$ F : 81-82°.

Analyse $C_{16}H_{13}ON$

Calc. % :	C	81,70	H	5,53	O	6,81	N	5,96
Tr.		81,6		5,26		6,99		6,10

Spectre I.R. (✕)

3571 cm^{-1}		OH
2232 cm^{-1}		CN
1626 cm^{-1}		C = C
1089 cm^{-1}		OH second.
762 et 699 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (✕) (cf tableau V , à la fin du texte).

Spectre R.M.N. (✕) (cf tableau VI, à la fin du texte).

Du sulfure de carbone utilisé à la recristallisation du nitrile, et fortement teinté de jaune, on peut, par distillation, retirer de la diphényl acroléine en quantité appréciable.

(✕) Les spectres dans l'infrarouge ont été obtenus avec un appareil "BECKMAN" du modèle I.R. 8 ; solution dans le chloroforme entre 2,5 et 7,5 μ , dans le sulfure de carbone entre 7,5 et 15 μ - sauf indication contraire -.

Tous nos spectres dans l'ultraviolet ont été faits avec un spectrophotomètre "OPTICA type CF4". Les spectres de R.M.N. avec un appareil "VARIAN A 60" (référence interne T.M.S.)

Le rendement de la préparation en nitrile pur, compte tenu de cette récupération, atteint 80 %.

Le nitrile-alcool est insoluble à froid dans le cyclohexane et l'eau, très soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool éthylique, l'éther de pétrole froids, peu soluble dans le tétrachlorure de carbone.

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 AMIDE.

On introduit goutte à goutte un mélange de 83 cm³ d'acide chlorhydrique et de 13 cm³ d'acide sulfurique dans une solution, maintenue à 0°, de 44 g de nitrile dans 100 cm³ d'éther. L'opération dure environ 2 heures. Lorsqu'elle est terminée, on poursuit l'agitation encore 30 mn à la température du bain glacé, puis à la température ambiante jusqu'à ce que le milieu devienne limpide. On l'abandonne enfin 12 heures au réfrigérateur à 5°.

La liqueur est alors versée sur de la glace pilée, ce qui provoque la précipitation de cristaux, qu'on essore et lave à l'éther. On isole ainsi l'amide, dont les cristaux sont insolubles dans l'éther, de l'acide et du nitrile qui le souillent. Ces derniers sont avantageusement récupérables. Pour ce faire, on extrait à l'éther la solution aqueuse, et réunit toutes les phases étherées. Ces dernières sont enfin lavées avec une solution aqueuse saturée de carbonate de soude. L'acide est retiré de la solution carbonatée ; le nitrile très peu abondant, se retrouve par évaporation des éthers.

Le rendement en amide brut est de l'ordre de 90 % ; en acide, il est inférieur à 5 %.

Après recristallisation dans un mélange hydro-alcoolique, l'amide $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CONH_2$ fond à 154-154,5°.

Analyse $C_{16}H_{15}O_2N$

Calc. %	C	75,89	H	5,93	O	12,65	N	5,53
Tr.		75,7		6,02		12,7		5,47

Spectre I.R. (nujol)

3472 cm^{-1} OH
 3356 cm^{-1} NH_2
 1681 cm^{-1} C = O
 1634 cm^{-1} C = C
 766 et 697 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

L'amide-alcool est insoluble dans l'eau, l'éther, le tétrachlorure de carbone ; il est soluble dans l'alcool éthylique.

HYDROLYSE DU DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 AMIDE.

1) en milieu acide faible.

Dans un mélange hydro-alcoolique de composition telle (200 cm^3 d'eau, 265 cm^3 d'éthanol) que tous deux s'y dissolvent, on chauffe à reflux, pendant 4 heures, 40 g d'amide avec 60 g d'acide oxalique.

On extrait à l'éther, non sans avoir auparavant distillé l'alcool qui gênerait l'extraction, isole les acides par agitation avec une solution de Na_2CO_3 , et régénère ceux-ci par addition de H_2SO_4 dilué. Un précipité se forme, qu'on sépare par essorage. Il est constitué d'acide α -alcool : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$.

Le rendement en produit brut est de 60 %.

On a intérêt à extraire à l'éther le filtrat aqueux. On en retire une certaine quantité d'ester éthylique α -hydroxylé (cf. page 77).

L'acide-alcool peut être recristallisé dans l'eau ou dans le benzène ; il fond alors à 149-150° (*).

(*) Ce même acide-alcool a été préparé par une méthode totalement différente de la nôtre (12). On le donne fondant à 148-149°.

Analyse $C_{16}H_{14}O_3$

Calc. %	C	75,59	H	5,51	O	18,9
Tr.		74,7		5,4		18,4

Spectre I.R. ($CHCl_3$, nujol)

3597 cm^{-1}	OH
1715 cm^{-1}	C = O
1626 cm^{-1}	C = C
1096 cm^{-1}	OH second
762 et 697 cm^{-1}	Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

Soluble dans l'éther, l'éthanol. il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone et peu soluble dans l'eau froide, le benzène, le chloroforme.

Lorsqu'on le manipule ou qu'on le recristallise dans un volume d'eau limité, il a tendance à s'agglomérer en masses pâteuses devenant dures en séchant, et fondant mal. Nous avons imaginé, un temps, qu'il se transformait en un produit de condensation, tel par exemple qu'un lactide. Des cryoscopies ont été réalisées dans l'acide acétique et dans le camphre : elles montrent qu'il n'y a pas de combinaison définie. On peut toutefois, étant donnée la nature même de l'acide-alcool, songer à la possibilité d'une association par formation de ponts hydrogène. Les masses dures se dissolvent, en tout cas, totalement à chaud dans les solutions aqueuses de Na_2CO_3 , et donnent alors le sel de sodium de l'acide-alcool.

Une telle agglomération est néfaste à la purification du produit. Elle peut être évitée en opérant en milieu aqueux suffisamment dilué.

2) en milieu acide fort.

Si l'on porte à reflux 5 g d'amide avec 100 cm³ d'une solution à 10 % d'acide chlorhydrique, il se forme un mélange

de deux produits. On les isole par une extraction du liquide aqueux acide avec de l'éther, suivie d'un lavage de la phase étherée avec une solution aqueuse saturée de carbonate de soude. On obtient ainsi :

a) par acidification de la solution carbonatée, l'acide α -alcool : $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CO_2H$ (F : 149-150°) identique à celui obtenu en milieu acide faible.

Le rendement en cet acide est de l'ordre de 10 %.

b) par distillation de l'éther lavé au carbonate, un solide dont le point de fusion, après recristallisation dans un mélange hydroalcoolique est de 135-136°. Apparemment neutre, il est capable de réagir sur les solutions alcalines chaudes et est assimilable à un produit de déshydratation de l'acide-alcool précédent.

Dosage acidimétrique calculé: 254-18 = 236 (par CO_2H) ; trouvé : 235

Analyse $C_{16}H_{12}O_2$

Calc. %	C	81,36	H	5,08	O	13,56
Tr.		81,15		5,19		13,7

Spectre I.R.

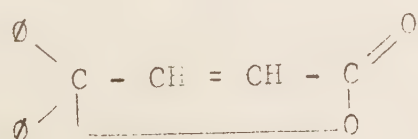
1761 cm^{-1}		C = O
1664 cm^{-1}		C = C
756 et 692 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V , à la fin du texte)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI, à la fin du texte)

Ce pourrait être ainsi soit un lactide, soit une lactone.

Une cryoscopie benzénique précise que sa masse moléculaire est de l'ordre de 230. Un lactide eut donné une masse moléculaire double. Nous le considérons de ce fait comme une lactone et le formulons :



Le rendement en cette lactone est de l'ordre de 60 %.

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 OATES DE METHYLE ET D'ETHYLE.

A - Action du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oate

d'argent sur un iodure d'alcoyle.

Le sel d'argent est d'un accès facile : on dissout l'acide dans la quantité stoechiométrique de NH_4OH , ajoute AgNO_3 jusqu'à précipitation totale, filtre, essore et sèche le précipité sous vide, à l'obscurité.

Passer de ce sel à l'ester méthylique est également aisé : à 15 g de sel, en suspension dans 50 cm³ de benzène anhydre, séché sur sodium, on ajoute goutte à goutte 2,6 cm³ de ICH_3 . Une violente réaction se déclenche qu'on complète en maintenant le milieu au bain-marie durant quelques heures. La solution benzénique est alors filtrée sur un verre fritté, et IAg lavé avec du benzène. Les diverses solutions benzéniques sont rassemblées, lavées avec une solution aqueuse saturée de Na_2CO_3 , afin d'éliminer éventuellement de l'acide-alcool, puis à l'eau.

Après séchage sur MgSO_4 , on chasse le benzène et distille le résidu. Le produit obtenu ($E_{1,5} = 206^\circ$) cristallise (F : 55-55,5°). C'est l'ester méthylique α -hydroxylé :
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{CH}_3$.

P.M. calc. : 268 ; tr. : 267 (saponification)

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$

Calc. %	C	76,12	H	5,97	O	17,91
Tr.		76,0		5,97		18,1

On en obtient 7,5 g (Rdt = 70 %)

Spectre I.R.

3571	cm ⁻¹		OH
1727	cm ⁻¹		C = O
1626	cm ⁻¹		C = C
1094	cm ⁻¹		C - O (alcool second.)
766 et 697	cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

L'ester éthylique se prépare de la même manière : 26 g de sel d'argent réagissant sur 12 g de IC_2H_5 donnent 18 g d'ester éthylique α -hydroxylé $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($E_{1,5} = 204-206^\circ$)
 Nous n'avons jamais obtenu cet ester sous forme cristallisée.

P.M. calc. = 284 ; tr. = 281 (saponification)

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$

Calc. %	C	76,60	H	6,38	O	17,02
Tr.		76,3		6,57		17,2

Spectre I.R.

3584	cm ⁻¹		OH
1727	cm ⁻¹		C = O
1626	cm ⁻¹		C = C
1094	cm ⁻¹		C - O (alcool second.)
763 et 698	cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

B - Estérification directe de l'acide-alcool.

1 - A partir du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque, en présence d'acide para toluène sulfonique :

a) On met dans un ballon 25 g d'acide-alcool $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$, 36 cm³ d'éthanol et 10 g d'acide

benzène sulfonique dissous dans 200 cm³ de benzène. Le tout est maintenu à ébullition à reflux, l'eau étant éliminée par entraînement azéotropique et décantation continue. Quand la réaction est terminée, on verse dans l'eau et isole le produit par extraction à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution aqueuse de carbonate de soude pour séparer les acides. Le solvant, constitué de benzène et d'éther est chassé, et le résidu distillé sous une pression aussi réduite que possible en atmosphère d'azote.

Le distillat est visqueux ; il est constitué d'ester éthylique α -éthoxylé $(C_6H_5)_2C = CH - CHOC_2H_5 - CO_2C_2H_5$
($E_{3-4} = 217-219^\circ$)

P. M. Calc. = 310 ; tr. = 306 (saponification).

Analyse $C_{20}H_{22}O_3$

Calc. %	C	77,42	H	7,10	O	15,48
Tr.		77,8		7,11		15,4

Spectre I.R.

1736 cm ⁻¹		C = O
1626 cm ⁻¹		C = C
698 cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

Il arrive parfois que la plus grande partie du distillat soit composée de lactone (cf. page 75) ; celle-ci cristallise alors dans le réfrigérant et dans le récepteur.

b) entraîner l'eau par voie azéotropique n'étant pas réalisable lorsque le méthanol remplace son homologue supérieur, nous avons opéré comme suit : 20 g d'acide-alcool, 60 cm³ d'alcool méthylique sont introduits avec 8 g d'acide benzène sulfonique dans un flacon Pyrex hermétiquement clos et ce dernier porté à 90°, dans une étuve pendant 36 heures. On verse alors le mélange dans 200 cm³ d'eau, et extrait à l'éther. L'acide intact

ainsi que le catalyseur, sont éliminés par lavage avec une solution aqueuse de Na_2CO_3 et la solution éthérée neutre séchée sur Na_2SO_4 .

Le produit finalement obtenu, une fois distillé sous vide, est l'ester méthylique α -méthoxylé :
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHOCH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$. Peu volatil ($E_{3-4} = 204-206^\circ$), il cristallise ($F : 35-36^\circ$) lorsqu'on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours.

P.M. calc. = 282 ; tr. = 282 (saponification).

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$

Calc. %	C	76,60	H	6,38	O	17,02
Tr.		76,6		6,43		17,1

Spectre I.R.

1742 cm^{-1}		C = O
1626 cm^{-1}		C = C
763 et 697 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

2 - A partir du diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 oïque, en présence de CuSO_4 .

On porte à reflux durant 24 heures, 15 g d'acide-alcool en présence de 20 g de CuSO_4 anhydre, dans 180 cm^3 d'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool, on extrait à l'éther. La solution éthérée, agitée avec une solution aqueuse de Na_2CO_3 , lavée à l'eau, est séchée sur Na_2SO_4 . On en retire finalement 13 g d'un produit brut, dont la distillation, sous vide, donne 11,5 g d'ester propre (Rdt = 70 %).(*)

(*) Rappelons que l'hydrolyse de l'amide en milieu hydroéthanolique fournit (cf. p.72) en sous-produit une certaine quantité d'ester éthylique α -hydroxylé (Rdt : 30 %).

C - Nous avons tenté d'atteindre les esters méthylique et éthylique à partir du nitrile (avec HCl gazeux) ; nous avons obtenu ainsi divers dérivés des alcools-esters attendus - des alcoxy-esters et des dérivés chlorés - mais jamais ces alcools eux-mêmes.

Nous reviendrons plus loin sur ces réactions. (cf. p.103 et 106).

DIPHENYL-4,4 BUTENE-3 OL-2.

A une dose, préparée de façon classique, de bromure de méthyl magnésium (12 g Mg, 300 cm³ d'éther anhydre) refroidie dans de l'eau glacée, on ajoute progressivement, en 1 heure, 90 g de diphényl acroléine fraîchement purifiée, mise elle-même en solution étherée anhydre. Le mélange s'épaissit et devient parfois difficile à agiter. Lorsque l'addition est terminée, on agite encore 30 mn puis le tout est versé dans une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le produit organique est extrait à l'éther.

De la solution étherée on isole, par les traitements classiques, un produit organique très impur, mais cristallisé et soluble dans la plupart des solvants usuels (alcool éthylique, benzène, cyclohexane). Après plusieurs recristallisations dans le pentane, il fond à 61-62°.

Le rendement, en alcool pur, est de 73 %.

Analyse C₁₆H₁₆O

Calc. %	C	85,71	H	7,14	O	7,14
Tr.		85,7		7,13		7,32

Spectre I.R.

3610 cm ⁻¹		OH
1626 cm ⁻¹		C = C
761 et 699 cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

DIPHENYL-1,1 PENTENE-1 OL-3.

L'addition de diphényl acroléine (104g) au magnésien du bromure d'éthyle (12,2 g Mg, 250 cm³ d'éther), maintenu dans un bain glacé est faite en 1 heure ; l'agitation est poursuivie durant 15 mn encore. La suite des opérations est classique. L'éther une fois chassé, le résidu se solidifie. Par recristallisation

dans le pentane, on en isole 71,5 g d'alcool (F : 71-72°).

Analyse $C_{17}H_{18}O$

Calc. %	C	85,71	H	7,56	O	6,72
Tr.		85,6		7,60		6,71

Spectre I.R. (CCl_4 , CS_2)

3610 cm^{-1}		OH
1634 cm^{-1}		C = C
761 et 701 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

TRIPHENYL-1,3,3 PROPENE-2 OL-1.

21 g de diphényl acroléine sont ajoutés au magnésien du bromobenzène (4,9 g Mg, 100 cm³ d'éther), maintenu à - 15°C. La suite est classique. Elle fournit un magma qui devient cristallin après qu'on l'ait abandonné au réfrigérateur. Après lavage avec de l'hexane, l'alcool est recristallisé dans l'éther de pétrole. On l'obtient finalement, fondant à F : 77-78°, avec un rendement de l'ordre de 70 %.

Spectre I.R. (CCl_4 , CS_2)

3623 cm^{-1}		OH
1629 cm^{-1}		C = C
760 et 696 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

TRIPHENYL-1,4,4 BUTENE-3 OL-2.

On utilise un ballon tricol de 1 litre muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet. 4,25 g de magnésium (0,175 mole), 50 cm³ d'éther sec et quelques fragments d'iode sont mis dans le ballon. On ajoute par l'ampoule

une certaine quantité de chlorure de benzyle dilué d'éther. L'attaque une fois déclenchée, l'addition de l'halogénure (22,1 g au total dans 50 cm³ d'éther sec soit 0,175 mole) est poursuivie goutte à goutte de façon à maintenir un léger reflux. L'opération terminée - elle dure une heure - l'agitation est poursuivie encore durant une heure, tout en maintenant le mélange réactionnel tiède.

Par l'ampoule, le ballon étant alors plongé dans la glace, on ajoute goutte à goutte 22 g de diphenyl acroléine (0,105 mole) en solution dans 50 cm³ d'éther, laisse revenir à température ambiante et agite encore 1 heure. La suite est classique. Dans la couche étherée apparaissent très rapidement des cristaux A dont on peut isoler, par filtration, une quantité importante (m = 14 g). Après recristallisation dans l'alcool ou l'acétone, ils fondent à F : 159-160°.

Il s'agit de l'aldéhyde $(C_6H_5)_2\overset{\overset{CH_2}{|}}{C} - CH_2 - CHO$, très aisément polymérisable.

Analyse $C_{22}H_{20}O$

Calc. %	C	88,00	H	6,66	O	5,33
Tr.		87,8		6,88		5,30

Spectre I.R. ($CHCl_3$, CS_2)

2740 cm ⁻¹		CH aldéhyde
1712 cm ⁻¹		C = O
752 et 694 cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

Après avoir chassé l'éther du filtrat, il subsiste, en résidu, un produit visqueux B qu'on dissout, à chaud, dans un mélange éther de pétrole - benzène (à 5 % de benzène) ; par refroidissement précipitent des cristaux de l'alcool (m = 1 g)

$(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH_2 - C_6H_5$ F : 70-71°

Analyse $C_{22}H_{20}O$

Calc. %	C	88,00	H	6,66	O	5,33
Tr.		88,1		6,60		5,23

Spectre I.R. ($CHCl_3$, CS_2)

3597 cm^{-1}		OH
1634 cm^{-1}		C = C
758 et 694 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V, à la fin du texte)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI, à la fin du texte)

B n'est pas distillable. L'alcool qu'il contient se transforme sous l'effet de la chaleur, en triphényl butadiène F : 102-104° (alcool éthylique).

DIPHENYL-1,1 HEXADIENE-1,5 OL-3.

Le magnésien du chlorure d'allyle (13,4 g ; 0,175 mole) est réalisé dans les conditions habituelles à partir de 4,25 g de magnésium (0,175 mole). 20 g de diphényl acroléine (0,096 mole) sont ajoutés au magnésien. Le résultat de l'opération, issu de la phase étherée finale, est stabilisé en ajoutant quelques centigrammes d'hydroquinone, et distillé sous vide poussé ($E_{0,05} = 175-185^\circ$). On en isole m = 24 g. C'est l'alcool $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH_2 - CH = CH_2$.

Analyse $C_{18}H_{18}O$

Calc. %	C	86,40	H	7,20	O	6,40
Tr.		86,1		7,32		6,42

Spectre I.R. (CCl_4 , CS_2)

3443 cm^{-1}		OH (lié)
1639 et 1623 cm^{-1}		C = C
763 et 699 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

DIPHENYL-1,1 PENTADIENE-1,4 OL-3

Dans un ballon de 500 cm³ contenant 90 g de T.H.F. surmonté d'un réfrigérant à neige carbonique, et d'un tube à chlorure de calcium, on fait, à travers un flacon compte-bulles, arriver du chlorure de vinyle jusqu'à en avoir absorbé 20 g.

Dans un second appareil, on place 9,6 g de magnésium en tournures, recouvert de 25 à 30 cm³ de T.H.F. ; on y ajoute une trace d'iode, quelques gouttes de bromure d'éthyle, puis quelques cm³ de solution d'halogénure vinylique. Il convient de chauffer légèrement pour faire alors démarrer l'attaque. Lorsque l'iode est décoloré et qu'une faible coloration brune apparaît, on ajoute le reste du dérivé halogéné, tout en agitant et en maintenant un léger chauffage. A la fin de l'addition, on chauffe encore à 70-80° pour parfaire la réaction (30 mn à 1 heure).

La suite de la réaction est réalisée dans un Keller, muni d'un dispositif d'agitation, et d'une ampoule à robinet. On ajoute goutte à goutte l'aldéhyde (60 g) en solution dans le T.H.F., dans le magnésien vinylique, maintenu à 0° (1 heure).

Le mélange réactionnel est, pour terminer, versé dans une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, et le tout est extrait à l'éther. La phase organique, qui contient éther et T.H.F. est séchée sur Na₂SO₄. Les solvants chassés, on isole 45 g d'alcool (C₆H₅)₂C = CH - CHOH - CH = CH₂ purifiable par distillation sous vide moléculaire (E_{0,001} = 80°).

Analyse C₁₇H₁₆O

Calc. %	C	86,44	H	6,78	O	6,78
Tr.		86,1		6,78		7,12

Spectre I.R. (CCl₄, CS₂)

3623 cm ⁻¹		OH (libre)
1664 et 1639 cm ⁻¹		C = C
1408 cm ⁻¹		= CH ₂
763 et 699 cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

DIPHENYL-1,1 HEXADIENE-1,4 OL-3

Le mode opératoire est analogue à celui qui précède. Nous avons réalisé une opération avec 4,9 g de magnésium (0,2 mole) 40 cm³ de T.H.F., 20 g de bromo butène CH₃ - CH = CH - CH₂Br (0,165 mole) puis 17,2 g de diphenyl acroléine (0,0825 mole) dans 35 cm³ d'éther anhydre. Le produit brut obtenu après hydrolyse, extraction à l'éther, et distillation des solvants, pèse 22,1 g. Distillable sous vide poussé (E_{0,01} = 132°), il répond à la formule : (C₆H₅)₂C = CH - CHOH - CH = CH - CH₃

Analyse C₁₈H₁₈O

Calc. %	C	86,40	H	7,20	O	6,40
Tr.		86,6		7,41		6,47

Spectre I.R.

3610 cm ⁻¹		OH (libre)
1653 et 1626 cm ⁻¹		C = C
760 et 699 cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf tableau V)

Spectre R.M.N. (cf tableau VI)

TETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTADIENE-1,4 OL-3.

Le mode opératoire s'apparente à ceux précédemment décrits : 6 g de magnésium (0,25 mole), 25 cm³ de T.H.F. sec, 1 g de bromure de diphenyl-1,1 éthylène, 0,5 cm³ de bromure d'éthyle et quelques cristaux d'iode, sont disposés dans un ballon.

L'attaque du métal peut demander parfois un léger chauffage. Une fois qu'elle est déclenchée, on ajoute goutte à goutte 49 g de dérivé bromé (0,20 mole) dissous dans 100 cm³ de T.H.F. de façon à maintenir la température vers 50°. On chauffe, pour terminer, le magnésien à léger reflux pendant 2 à 3 heures et obtient finalement une solution bleue noire qu'on refroidit dans un bain de glace.

On en sépare le magnésium éventuellement inattaqué, avant d'y verser progressivement 29 g (0,14 mole) de diphényl acroléine dissoute dans 60 cm³ d'éther anhydre. Le mélange étant ramené à la température ambiante, on termine la réaction en l'agitant encore durant 1 à 2 heures.

L'hydrolyse une fois réalisée, par une solution glacée de chlorure d'ammonium, on filtre pour éliminer les solides minéraux et termine comme d'usage. Les solvants chassés, il reste en résidu une masse visqueuse orangée où baignent des cristaux. Ces derniers sont constitués par du tétraphénylbutadiène.

Pour les séparer du reste des produits organiques, on dilue l'ensemble dans de l'alcool absolu : le tétraphénylbutadiène y est insoluble, et on le retire par filtration. Du filtrat, une fois l'alcool éthylique éliminé, on retire 60 g d'un magma brut, constitué essentiellement de l'alcool $(C_6H_5)_2C=CH-CHOH-CH=C(C_6H_5)_2$

Des produits de polymérisation, insolubles dans l'heptane, le souillent inévitablement.

Les spectres (R.M.N., U.V., I.R.) ne laissent cependant aucun doute sur son identité.

Spectre I.R. (CCl₄, CS₂)
3597 cm⁻¹ OH (libre)
1626 cm⁻¹ C = C
763 et 694 cm⁻¹ Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

CHAPITRE II

-:-:-:-:-

REACTIONS DES ALCOOLS EN MILIEU ACIDE.

=====

A. REACTIONS D'ISOMERISATION.

=====

DIPHENYL-1,1 PENTADIENE-1,4 OL-3.

33 grammes de $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH = CH_2$, en solution dans du dioxanne aqueux (450 cm³ à 30 % H₂O) sont traités à 40-50°, pendant 2 heures, par 7,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le mélange est versé dans l'eau puis extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium puis avec de l'eau, et séchée sur Na₂SO₄.

On obtient ainsi, presque quantitativement, une huile foncée incristallisable. Du diphényl-5,5 pentadiène-2,4 ol-1 : $(C_6H_5)_2C = CH - CH = CH - CH_2OH$ s'en retire par distillation moléculaire ($E_{0,001} = 80^\circ$).

Analyse C₁₇H₁₆O

Calc. %	C	86,44	H	6,78
Tr.		86,2		6,2

Spectre I.R. (CCl₄, CS₂)

3636 cm ⁻¹		OH (libre)
1669 et 1639 cm ⁻¹		C = C
763 et 699 cm ⁻¹		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

DIPHENYL-1,1 HEXADIENE-1,4 OL-3.

A 5 g de diphényl-1,1 hexadiène-1,4 ol-3, en solution dans 294 cm³ d'un mélange eau-dioxanne (à 70 % de dioxanne), on ajoute 6 cm³ d'HCl N pour avoir une solution à 0,02 M HCl.

On abandonne cette solution à température ambiante pendant 24 heures. On dilue alors avec de l'eau, extrait à l'éther, neutralise la phase étherée. Les extraits étherés sont séchés sur du sulfate de sodium.

Après évaporation de l'éther, on obtient une huile jaune (m = 5 g) qui cristallise au contact d'éther de pétrole. L'alcool obtenu $(C_6H_5)_2C = CH - CH = CH - CHOH - CH_3$ soumis à recristallisation s'altère ; nous l'avons donc seulement lavé à l'éther de pétrole : il reste ainsi souillé de produits d'oxydation et fond à 108-109°.

Spectre I.R.

3610 cm ⁻¹		OH
1661 et 1634 cm ⁻¹		C = C
758 et 699 cm ⁻¹		Ø monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

B. REACTIONS DE DESHYDRATATION SANS CYCLISATION.

=====

DIPHENYL-4,4 BUTENE-3 OL-2

L'action en milieu hydro-alcoolique (75 cm³ - 200 cm³) de l'acide chlorhydrique (solution à 10 %) sur $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH_3$ (12 g) a été menée, à froid, durant 6 heures. Le produit est séché sur Na₂SO₄ après avoir été extrait à l'éther.

La distillation conduit à un mélange liquide constitué essentiellement de produits de deshydratation ; il est facile d'y

reconnaître la présence presque exclusive de diphényl-1,1 butadiène-1,3 dont le spectre de R.M.N. a déjà été décrit dans la littérature (26).

Nous avons obtenu le même diphényl-1,1 butadiène-1,3 en remplaçant dans l'opération précédente HCl par l'acide para toluène sulfonique, et opérant dans les conditions où s'observe la déshydratation du diphényl-1,1 pentène-1 ol-3 (cf. ci-dessous).

DIPHENYL-1,1 PENTENE-1 OL-3.

10 g de $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_2 - CH_3$ sont portés à reflux dans 100 cm³ de benzène en présence de quelques cristaux d'acide para toluène sulfonique. Lorsqu'il n'y a plus entraînement d'eau (appareil de Dean Stark), ce qui demande environ 1 h 30, on arrête l'opération. La solution benzénique est lavée avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau, et enfin séchée sur du sulfate de calcium anhydre. Le diphényl-1,1 pentadiène-1,3 est isolable par distillation :

$$E_{0,1} = 117^\circ ; n_D^{22} = 1,6383.$$

Analyse $C_{17}H_{16}$

Calc. %	C	92,73	H	7,27
Tr.		92,8		7,13

Spectre I.R. (CCl_4 , CS_2)

1669 et 1642 cm^{-1}		C = C
762 et 699 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

DIPHENYL-1,1 HEXADIENE-1,5 OL-3.

11 g de $(C_6H_5)_2 C = CH - CHOH - CH_2 - CH = CH_2$ sont traités comme dans le cas précédent. A la fin de la réaction, on ajoute une pincée d'hydroquinone. La majeure partie du produit se polymérise cependant lors de la distillation : on obtient 2 g en

viron de diphényl-1,1 hexatriène-1,3,5 ($E_1 = 150-155^\circ$).

Analyse $C_{18}H_{16}$

Calc. %	C	93,1	H	6,91
Tr.		91,9		6,91

Spectre I.R.

1661, 1653 et 1645 cm^{-1}		C = C
763 et 699 cm^{-1}		Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

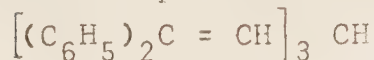
Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

TRIPHENYL-1,4,4 BUTENE-3 OL-2.

$(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH_2 - C_6H_5$ traité de même avec l'acide para toluène sulfonique donne le triphénylbutadiène ($F = 102-104^\circ$, alcool éthylique). Le même produit se forme déjà lors de la distillation du triphényl-1,4,4 butène-3 ol-2 (cf. p.83)

TETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTADIENE-1,4 OL-3.

Si l'on tente de recristalliser, au sein d'acide acétique, à reflux, l'alcool $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH = C(C_6H_5)_2$, on obtient un hydrocarbure ($F = 227^\circ$) dont la composition et les divers spectres s'accordent avec une formule du type :



Analyse $C_{43}H_{34}$

Calc. %	C	93,82	H	6,18
Tr.		93,9		6,05

Spectre I.R.

1626 cm^{-1}		C = C
765 et 699 cm^{-1}		Noyau arom. monosubstitué.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

Le tri (ββ diphényl vinyl) méthane est connu ;
G. WITTIG et H. KOSACK (71) en ont réalisé la synthèse et indiquent pour ce produit un point de fusion de 223-224° (dioxanne-méthanol).

Nous en avons, nous-même , par une méthode différente de celle utilisée par les deux auteurs précédents, obtenu un échantillon authentique, en condensant par un chauffage de 15 mn au bain-marie du diphényl éthylène à du tétraphényl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 ol-3 au sein d'acide acétique, en présence d'acide chlorhydrique.

Nous avons identifié à cet échantillon, l'hydrocarbure F : 227° ci-dessus décrit, dont la production, telle que nous l'avons observée, paraît elle-même due à une action du tétraphényl pentadiénol sur du diphényl éthène souillant le bromure.

C. REACTIONS DE DESHYDRATATION AVEC CYCLISATION.

=====

TRIPHENYL-1,3,3 PROPENE-2 OL-1.

$(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - C_6H_5$ (2,4 g), en solution dans de l'acide acétique (20 cm³) additionné d'un peu (1 cm³) d'acide chlorhydrique concentré, est porté au bain-marie durant 15 mn.

Par refroidissement précipite un solide qu'une recristallisation dans le benzène fournit fondant à 217° : c'est du (Triphényl-1,3,3 allyl)-2 diphényl-1,3 indène (28,29).

Analyse $C_{42}H_{32}$

Calc. %	C	93,99	H	6,01
Tr.		93,95		6,01

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

— : — : — : — : — : — : — : — : — : — :

[illegible]

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 OIQUE.

8 g de $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CO_2H$ sont portés à reflux pendant 4 heures dans 100 cm³ d'une solution sodique à 4 %. Après refroidissement, l'addition de H_2SO_4 dilué, en excès, provoque la précipitation d'un solide dont on isole 7,5 g.

Après recristallisation dans l'eau, ce solide fond à 90-91°. Soluble dans l'éther, le benzène et l'éthanol, peu soluble dans l'eau froide, le chloroforme, le cyclohexane, très peu soluble dans le tétrachlorure de carbone, il donne une coloration rouge avec le réactif de Legal. C'est le diphenyl-4,4 oxo-2 butanoïque.

Analyse $C_{16}H_{14}O_3$

Calc. %	C 75,59	H 5,51	O 18,9
---------	---------	--------	--------

Tr.	75,4	5,52	19,1
-----	------	------	------

Dosage acidimétrique : calc. : 254 (par CO_2H) ; tr. : 256

Spectre I.R.

1779 et 1724 cm^{-1} C = O

740 et 697 cm^{-1} Noyau arom.: monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

Semi-carbazone (F = 211-212°)

Analyse $C_{17}H_{17}N_3O_3$

Calc. %	C	65,59	H	5,47	O	15,43	N	13,50
Tr.		64,9		5,30		15,3		13,4

Phényl hydrazone (F = 180°)

Analyse $C_{22}H_{20}O_2N_2$

Calc. %	C	76,74	H	5,81	N	8,14
Tr.		76,1		5,2		7,7

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 AMIDE.

Le même acide, dont la formation est pratiquement quantitative, peut s'atteindre également à partir de l'amide-alcool : 5 g d'amide sont portés à reflux dans 100 cm³ de lessive de soude à 5 % jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac, puis on laisse refroidir et acidule par H₂SO₄ dilué. Un solide précipite qu'on essore. C'est l'acide cétonique (C₆H₅)₂CH-CH₂-CO-CO₂H. On en obtient 4,5 grammes.

TRIPHENYL-1,3,3 PROPENE-2 OL-1.

a) On porte, pendant 2 heures, au bain-marie bouillant, 5 g de triphényl-1,3,3 propène-2 ol-1 : (C₆H₅)₂C=CH-CHOH-C₆H₅ et 5 g de terbutylate de potassium dans 25 cm³ de D.M.S.O. fraîchement distillé. Après neutralisation par H₂SO₄ dilué, extraction à l'éther, recristallisation du résidu dans C₂H₅OH, on obtient 4,5 g de ββ-diphényl propiophénone (F = 96°).

b) On porte, pendant 2 heures, au bain-marie bouillant 5 g d'alcool triphényl-1,3,3 allylique et 1,2 g d'amidure de sodium dans 40 cm³ d'un mélange à 50 % de T.H.F. + H.M.P.T.. Après neutralisation par H₂SO₄ dilué, et extraction à l'éther, on obtient 4 g de ββ-diphényl propiophénone.

DIPHENYL-1,1 PENTADIENE-1,4 OL-3.

On porte à reflux, pendant 3 heures, dans une solution de soude alcoolique à 5 % l'alcool $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CH = CH_2$; après neutralisation on ne retrouve, par extraction à l'éther qu'un peu d'alcool intact, le reste s'étant polymérisé.

CHAPITRE IV

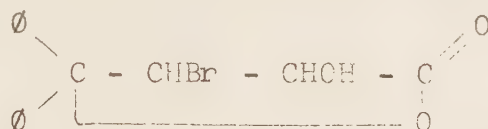
-:-:-:-:-

ACTION DU BROME

=====

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 AMIDE, et DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 OIQUE.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution chloroformique de l'acide $(C_6H_5)_2C = CH - CHOH - CO_2H$, on observe, avec la décoloration de l'halogène un dégagement d'acide bromhydrique. Il se forme, dans cette opération, un solide (F = 202-203°, $H_2O-C_2H_5OH$), insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, peu soluble dans le chloroforme. Le même produit naît, dans les mêmes conditions, lorsqu'on remplace l'acide par son amide. Une microanalyse le révèle monobromé et exempt d'azote : sa composition est celle d'une bromolactone hydroxylée telle que :



Analyse $C_{16}H_{13}O_3Br$

Calc. %	C	57,7	H	3,90	O	14,4	Br	24,0
Tr.		57,8		4,00		14,1		24,5

Ses spectres s'accordent avec l'hypothèse d'une telle structure :

- le spectre U.V. (cf. tableau V) ne décèle d'autre absorption que celle due à la présence des noyaux benzéniques avec des maxima à 252, 257 nm ($\xi = 480$), 262 et 268 nm.
- le spectre I.R. présente une bande $C = O$ à 1786 cm^{-1} , nombre d'onde caractéristique des δ lactones saturées ; une bande OH à 3330 cm^{-1} et une bande à 699 cm^{-1} caractéristique d'un noyau

aromatique monosubstitué.

- Le spectre de R.M.N. (cf. tableau VI) correspond tout à fait à une structure comportant le groupement $-\text{CH} - \overset{\text{OH}}{\text{CH}}$ se manifestant

par deux doublets à 5,44 ppm et 4,69 ppm ($J = 9 \text{ Hz}$), le proton hydroxylé apparaît à 3,51 et les hydrogènes aromatiques à 7,56 ppm.

La production de cette lactone à partir de l'amide pose un problème dont la solution exige l'intervention d'une molécule d'eau. Dans les conditions où nous avons opéré (abandon prolongé à l'air jusqu'à évaporation de CHCl_3 et de Br_2 en excès) l'humidité de l'air peut provoquer partiellement cette réaction, le produit étant totalement hydrolysé en acide, lors de la recristallisation en milieu hydro-alcoolique.

DIPHENYL-4,4 HYDROXY-2 BUTENE-3 NITRILE et DIPHENYL-4,4 BUTENE-3 OL-2.

Soumis à l'action du brome, le diphényl-4,4 hydroxy-2 butène-3 nitrile ne conduit qu'à un mélange de produits non définis. Il en est de même lorsqu'on traite par le brome le diphényl-4,4 butène-3 ol-2.

CHAPITRE V

-:-:-:-:-

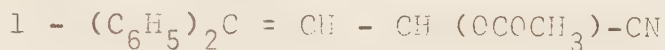
SUBSTITUTIONS NUCLEOPHIQUES

=====

A - ACETYLATION DE DERIVES HYDROXYLES.

I - Certains de nos acétates se forment en chauffant au bain-marie, durant une heure ou deux, l'alcool correspondant avec un excès d'anhydride acétique. On verse finalement le mélange sur de la glace, et détruit l'excès d'anhydride avec une solution aqueuse de carbonate de sodium. Les rendements sont bons.

Tel est le cas pour :



F = 80-81° (H₂O-C₂H₅OH)

Analyse C₁₈H₁₅O₂N

Calc. % : C 77,98 H 5,42 O 11,55 N 5,05

Tr. 78,4 5,56 11,8 5,35

P.M. calc. : 277 ; tr. : 276 (saponification)

Spectre I.R.

2232 cm⁻¹ CN

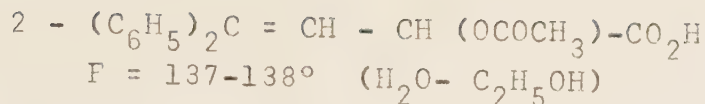
1745 cm⁻¹ C = O

1623 cm⁻¹ C = C

761 et 698 cm⁻¹ Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V , à la fin du
texte)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI, à la fin du
texte)



Analyse $C_{18}H_{16}O_4$

Calc. % : C 72,97 H 5,40 O 21,62

Tr. 73,1 5,12 21,4

P.M. calc. : 296 ; tr. = 299 (saponification)

Spectre I.R.

1739 et 1733 cm^{-1} C = O

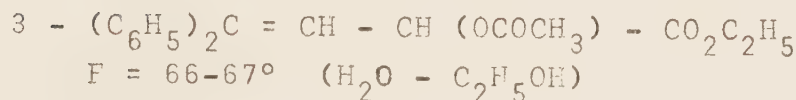
1626 cm^{-1} C = C

1221 cm^{-1} C - O acétate

766 et 695 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)



Analyse $C_{20}H_{20}O_4$

Calc. % : C 74,07 H 6,17 O 19,75

Tr. 74,0 6,12 19,5

P.M. calc. : 324 ; tr. : 323 (saponification)

Spectre I.R.

1733 cm^{-1} C = O (confondus)

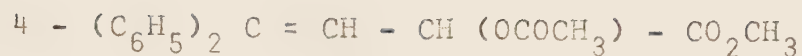
1629 cm^{-1} C = C

1248 cm^{-1} C - O acétate

765 et 698 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)



F : 93-94° (H₂O - C₂H₅OH)

Analyse C₁₉H₁₈O₄

Calc. % : C 73,55 H 5,81 O 20,65

Tr. : 73,5 5,9 20,7

P.M. calc. : 310 ; tr. : 311 (saponification).

Spectre I.R.

1739 cm⁻¹ C = O (confondus)

1629 cm⁻¹ C = C

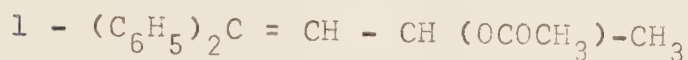
1248 cm⁻¹ C - O acétate

763 et 697 cm⁻¹ ... Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

II - Un certain nombre de nos alcools, sujets à déshydratation facile, exigent d'être acétylés en utilisant le mélange anhydride acétique-pyridine. Les acétates ci-dessous ont été ainsi préparés :



$$E_{1,5} = 165^\circ \quad n_D^{22} = 1,5627$$

Analyse $C_{18}H_{18}O_2$

Calc. %	C	81,20	H	6,77
---------	---	-------	---	------

Tr.	81,2		7,07
-----	------	--	------

P.M. calc. : 266 ; tr. : 260 (saponification)

Spectre I.R.

1724 cm^{-1} C = O

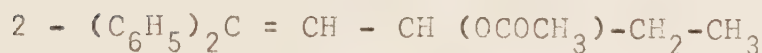
1626 cm^{-1} C = C

1235 cm^{-1} C - O acétate

758 et 699 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)



$$E_{0,6} = 169^\circ \quad n_D^{22} = 1,5592$$

Analyse $C_{19}H_{20}O_2$

Calc. %	C	81,43	H	7,14	O	11,43
---------	---	-------	---	------	---	-------

Tr.	81,4		7,16		11,3
-----	------	--	------	--	------

P.M. calc. : 280 ; tr. : 279 (saponification)

Spectre I.R.

1733 cm^{-1} C = O

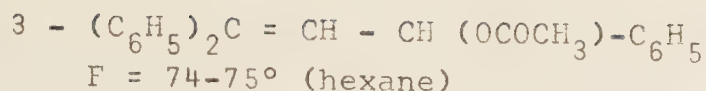
1629 cm^{-1} C = C

1235 cm^{-1} C - O acétate

761 et 699 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)



Analyse $C_{23}H_{20}O_2$

Calc. %	C 84,15	H 6,10	O 9,76
Tr.	83,8	6,26	9,12

Spectre I.R.

1742 cm^{-1}	 C = O
1634 cm^{-1}	 C = C
1225 cm^{-1}	 C - O acétate
758 et 699 cm^{-1}	 Ø monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

B - CHLORATION DES DÉRIVÉS HYDROXYLES.

On verse goutte à goutte, selon la méthode classique de DARZENS, GAUTIER (134, 135) $SOCl_2$ fraîchement distillé, pris en faible excès, dans un mélange d'éther, de produit hydroxylé et d'un léger surplus de pyridine, l'appareil étant refroidi dans un bain glacé. L'addition terminée, on agite encore 30 mn à la température ambiante. Le mélange est alors versé sur de la glace. On extrait 3 fois à l'éther, sèche sur $CaCl_2$, et élimine le solvant sous vide. Le dérivé chloré reste en résidu.

1 - Le nitrile α -chloré : $(C_6H_5)_2C = CH-CHCl-CN$ ne peut être distillé sans décomposition. Nous l'avons purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre, en utilisant comme éluant le chloroforme. Après plusieurs jours le produit cristallise, son point de fusion est de l'ordre de 35°.

Analyse $C_{16}H_{12}NCl$

Calc. %	C 75,74	H 4,73	N 5,52	Cl 14,00
Tr.	76,1	5,00	5,54	13,3

Masse moléculaire par cryoscopie benzénique calc. : 253,5 ; tr. 258

Par saponification, le chlore s'ionise intégralement (PM:254)

Spectre I.R.

2217 cm^{-1} CN
 1623 cm^{-1} C = C
 762 et 697 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

2 - L'ester éthylique α -chloré $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ préparé par SOCl_2 s'identifie avec celui (F : 47-47,5°) qui naît avec un rendement de 30 % lorsque, de la manière suivante, on traite par HCl du nitrile, en milieu éthéro-éthanolique :

Dans un mélange de 20 cm^3 d'alcool éthylique et 200 cm^3 d'éther anhydre, on dissout 40 g de nitrile et sature la solution, refroidie à -15°C, par un courant d'HCl sec. L'absorption terminée, on chasse HCl à la trompe, ajoute 10 cm^3 d'eau au résidu et chauffe le tout durant 30 mn à 50°, ce qui provoque une séparation en 2 phases liquides. On isole la couche organique de la couche aqueuse, neutralise cette dernière avec Na_2CO_3 et l'extrait 3 fois à l'éther. On joint les extraits étherés à la couche organique, et sèche sur Na_2SO_4 .

L'éther une fois chassé, il reste une huile visqueuse qui laisse déposer, au sein d'un jus épais, d'abondants cristaux. Insolubles dans un mélange hydro-alcoolique, leur point de fusion une fois recristallisés dans l'éther de pétrole, est de 47-47,5°. Leur composition est celle d'un ester éthylique chloré.

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$

Calc. %	C	71,88	H	5,66	O	10,65	Cl	11,81
Tr.		71,8		5,49		10,6		11,7

Une cryoscopie benzénique indique une masse moléculaire de 270 (Theor. : 300,5).

L'halogène, particulièrement mobile, est totalement et rapidement saponifiable. (P.M. calc. : 150 ; tr. 152). En tenant compte du chlore ionisé : P.M. : 298 (calc. : 300,5).

Spectre I.R.

1736 cm^{-1} C = O ester
1623 cm^{-1} C = C
763 et 699 cm^{-1} Noyau arom. monosubstitué

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

La distillation des jus hors desquels les cristaux ci-dessus ont été extraits, donne essentiellement du $\gamma\gamma$ diphényl buténolide (cf. p. 75) dont la formation implique la production d'un ester γ chloré rapidement cyclisé par élimination de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

3 - Le chlorure ($F \sim 90^\circ$) préparé à partir du triphényl-1,3,3 propène-2 ol-1 s'identifie à celui mentionné déjà par d'autres auteurs : il cristallise avec difficulté et semble peu stable.

4 - Les chlorures préparés à partir des diphényl-1,1 pentène-1 ol-3 et diphényl-4,4 butène-3 ol-2 se déchlorhydratent lentement à la température ambiante ; il ne nous a été possible de les purifier ni par distillation, ni par chromatographie sur colonne.

C - ACETYLATION DES DERIVES CHLORES.

Les acétates correspondants à nos divers chlorures, se préparent en traitant ces derniers (4 g) au bain-marie, pendant 2 heures 1/2, par de l'acétate de sodium fondu (5 g) en solution

dans l'anhydride acétique (50 cm³). Le mélange obtenu est versé sur de la glace, neutralisé (éventuellement extrait à l'éther pour les dérivés liquides). Les acétates obtenus sont les mêmes que ceux mentionnés au paragraphe A.

D - ALCOOLYSE DES DERIVES CHLORES.

I - On porte le dérivé chloré à reflux dans l'alcool éthylique. Ont été obtenus de cette manière :

1 - A partir de l' α -chloro, le γ -éthoxy nitrile $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)CH=CH-CN$ (F = 79-80°).

Analyse $C_{18}H_{17}ON$

Calc. %	C	82,13	H	6,46	O	6,08	N	5,32
Tr.		81,7		6,67		6,43		5,16

Spectre I.R.

2217 cm ⁻¹		CN
1626 cm ⁻¹		C = C
767 et 697 cm ⁻¹		Ø monosubstitué.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI)

2 - A partir de l' α -chloro ester, l' α -éthoxy ester $(C_6H_5)_2C=CH-CH(OC_2H_5)-CO_2C_2H_5$ déjà obtenu (cf. p.78)

3 - Les triphényl-1,4,4 chloro-2 butène-3, diphényl-4,4 chloro-2 butène-3, diphényl-1,1 chloro-3 pentène-1 donnent surtout naissance à des dérivés de déchlorhydratation (cf. p.90) ; le spectre de R.M.N. de ces derniers, à l'état brut, permet d'y mettre en évidence un peu du dérivé éthoxylé ayant la même structure que le chlorure traité.

II - On chauffe à reflux durant 1 heure le dérivé chloré, en solution dans du toluène, avec de l'éthylate de sodium sec en excès ; le milieu réactionnel est ensuite additionné d'eau,

extrait à l'éther. Après élimination du solvant, on obtient un produit que l'on distille. Le diphenyl-4,4 éthoxy-2 butène-3 oate d'éthyle a ainsi été obtenu.

E - TRAITEMENT DU NITRILE ALCOOL $\text{O}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CN}$ PAR HCl EN

MILIEU ETHERO-METHANOLIQUE.

Cette opération entreprise avec l'espoir d'en retirer l'ester méthylique α -alcool conduit en fait à un tout autre résultat.

Dans un mélange de 30 cm³ d'alcool méthylique et 150 cm³ d'éther anhydre, on dissout 60 g de nitrile et sature la solution, refroidie à -15°C, par un courant d' HCl sec. L'absorption terminée, on chasse HCl à la trompe, ajoute 10 cm³ d'eau au résidu et chauffe le tout durant 30 mn à 50°, ce qui provoque une séparation en 2 phases liquides. On isole la couche organique de la couche aqueuse, neutralise cette dernière avec Na_2CO_3 , et l'extrait 3 fois à l'éther. Des extraits étherés, joints à la couche organique, on retire, par les traitements classiques, un produit qui se solidifie en une masse très dure, de manipulation délicate, car elle tend à s'altérer au contact des solvants chauds.

Une extraction par de l'alcool éthylique aboutit à des cristaux (F : 81-81,5°) d'un ester éthoxy méthylique :

Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$

Calc. %	C	77,03	H	6,76	O	16,22
Tr.		76,8		6,77		16,4

P.M. calc. 296 ; tr. 290 (saponification)

Ses divers spectres (I.R., U.V., R.M.N.) s'accordent avec la structure : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$

Spectre I.R.

1715 cm^{-1} C = O
1647 cm^{-1} C = C
696 cm^{-1} Noyau arom. monosubst.

Spectre U.V. (cf. tableau V)

Spectre R.M.N. (cf. tableau VI).

TABLEAU N° V : SPECTRES U.V.

Nous groupons ci-dessous les longueurs d'onde d'absorption maximale de nos dérivés, avec le coefficient d'absorption moléculaire correspondant. Le solvant utilisé, lorsqu'il n'en est pas fait mention, est l'éthanol.

Substances	λ max. observée (nm.)	ϵ	Autre max. ou points d'inflexion (i) observés.	Solvant (autre que l'éthanol):
<u>Carbures de référence</u>				
Ph_2CH_2 (125, 126)	262	570	244(i), 248(i), 254(i), 258(i), 269	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$	250	11 300	232(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	300	18 300	223(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	270	11 000	224(i)	
<u>Nitriles</u>				
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CN}$	255	16 600	223(i)	Dioxanne
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CN}$	256	14 800	223(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CN}$	256	16 000	232(i)	Dioxanne
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	(*) 235(i) 265(i)	9 700 1 070		
<u>Amide, acides, lactones</u>				
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$	253	14 300	232(i), 293(i ; $\epsilon=500$)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$	254	15 500	232(i), 294(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CONH}_2$	251	13 800	232(i), 292(i ; $\epsilon \sim 500$)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$	(*) 226(i)	7 400	253(i), 258(i ; $\epsilon=1200$), 263, 269	
$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$	(*) 220(i)	13 800	240(i, $\epsilon=1100$), 269(i, $\epsilon=600$)	

(*) Spectre mal résolu.

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHBr}-\text{CHOH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$	257	480	252, 262, 268(i)	
<u>Esters éthyliques</u>		(**)		
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	254	19 600	232(i), 293(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	255	17 700	232(i), 293(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	263	13 500	235(i)	Cyclohexane
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	255	12 900	232(i), 293(i)	
<u>Esters méthyliques</u>				
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	254	14 400	232(i), 294(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_3$	255	14 700	232(i), 294(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_3$	255	18 800	232(i), 294(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	235(*)	10 000	266(i, $\epsilon=1440$)	

Produits nés de magnésiens et dérivés.

Substances	λ max. observée (nm.)	Autres max. ou points d'inflexion (i) observés	Solvants (autre que l'éthanol)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	250	15 300	232(i)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_3$	250	14 700	232(i), 292(i)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (25)	287	23 400	230, 223
	236	15 800	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	249	13 500	232(i)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	250	15 300	232(i), 292(i)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	291	23 500	230(i), 238(i)

(**) Le produit a été purifié par distillation. Il a de ce fait subi une légère décomposition ; le coefficient d'absorption moléculaire s'en trouve légèrement accru.

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{Ph}$	254	15 500	230(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{Ph}$	254	16 400	230(i), 293(i)	
Dimère $\text{C}_{42}\text{H}_{32}$	287 (*)	18 000		Cyclohexane
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Ph}$	252	15 000	232(i)	
$\text{Ph}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CHO} \\ \text{CH}_2-\text{Ph} \end{array}$	258	630	253(i), 264(i), 270(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHPh}$ (88)	336	39 800	241 ($\epsilon = 15\ 000$)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	250	15 400	232(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	235	21 000		
	317,5	37 000	310(i), 330(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	252	13 700	233(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	290	18 500	236(i)	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$	255 (*)	14 000		
$[\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}]_3\text{CH}$	270	38 000		Dioxanne
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	255	14 800		Eau -
	230	13 800		Dioxanne
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	292	25 600		Eau-
	230	16 500		Dioxanne

(*) Spectre mal résolu.

SPECTRES de R.M.N.

=====

Les tableaux VI qui suivent, regroupent les caractéristiques des spectres de R.M.N. de la plupart de nos produits.

Tous ces spectres ont été réalisés avec un appareil "VARIAN A 60" en utilisant le T.M.S. comme référence interne, le solvant étant spécifié dans chaque cas particulier.

Les glissements chimiques γ sont donnés en ppm, les constantes de couplage en Hz.

Les abréviations suivantes sont utilisées :

s : singulet .

d : doublet

t : triplet

q : quadruplet

m : multiplet

Le tableau (A) concerne les caractéristiques des produits non transposés, le tableau (B) celles des produits ayant subi une anionotropie, le tableau (C) les particularités des substances n'entrant dans aucune de ces deux catégories (produits saturés, indéniques, polyéniques ...)

TABLEAU (VI)

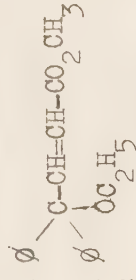
A - Produits de formule : $\phi \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C=CH}_b \\ \text{-CH}_a \text{G-R} \end{array}$

Structure	H _a	H _b	G	R	Solvent
R=CN					
G = OH	4,93 (d)	6,16 (d) (J=9,5)	3,06 (s)		CDCl ₃
G = OCOCH ₃	5,71 (d)	6,20 (d) (J=9,5)	2,06 (s)		CDCl ₃
R= CONH ₂					
G = OH	4,60 (d)	6,03 (d) (J=10)	2,90 (s)		CD ₃ -CO-CD ₃
R= CO ₂ H ₂					
G = OH	4,73 (d)	6,18 (d) (J=10)	7,03 (s)	7,03 (s)	CD ₃ -CO-CD ₃
G = OCOCH ₃	5,53 (d)	6,16 (d) (J=10)	2,11 (s)	7,0 (s)	
R= CO ₂ C ₂ H ₅					
G = OH	4,56 (d)	5,93 (d) (J=9,5)	3,31 (s)	CH ₃ = 1,23 (t) CH ₂ = 4,15 (q) (J=7)	CCl ₄
G = OCOCH ₃	5,35 (d)	6,08 (d) (J=10)	2,02 (s)	CH ₃ = 1,26 (t) CH ₂ = 4,18 (q) (J=7)	CCl ₄
G = Cl	4,75 (d)	6,31 (d) (J=10)		CH ₃ = 1,28 (t) CH ₂ = 4,21 (q) (J=7)	CCl ₄
G = OC ₂ H ₅	4,30 (d)	6,06 (d) (J=9,5)	CH ₃ = 1,13 (t) CH ₂ = 3,35 (q)	CH ₃ = 1,28 (t) CH ₂ = 4,16 (q) (J=7)	CCl ₄

TABLEAU VI

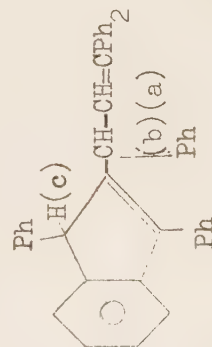
B - Produits présentant une structure transposée.



Structure	H _a	H _b	G	R	Solvant
$\text{R}=\text{CN}$ $\text{G} = \text{OC}_2\text{H}_5$	5,71 (d) (J=16)	7,20 (d)	$\text{CH}_3 = 1,20 \text{ (t)}$ $\text{CH}_2 = 3,15 \text{ (q)}$		CDCl ₃
	7,95 (d) (J=6)	6,15 (d)			CDCl ₃
	7,47 (d) (J=17)	6,05 (d)	$\text{CH}_3 = 1,20 \text{ (t)}$ $\text{CH}_2 = 3,19 \text{ (q)}$	3,70	CDCl ₃

TABEAU VI

C - Produits saturés, indéniques, polyéniques.

Structure	H _a	H _b	G	R	Solvant
$\text{Ph}_2\text{CH}_b-\text{CH}_{2a}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$	3,71(d) (J=10)	4,66 (t)			CD ₃ -CO-CD ₃
$\text{Ph}_2\text{C}-\text{CHBr}-\text{CHOH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_a$	4,69(d) (J=9)	5,44 (d)	OH = 3,51 (s)		DMSO
$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ph}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_b$	3,53(d) (J=7)	4,75 (t)			CCl ₄
$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CHO}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{(a)}$					
$\text{Ph}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{(b)}$	3,00(d) (J=2,5)	3,51 (s)	CHO = 9,40 (t)		CDCl ₃
Dimère indénique C ₄₂ H ₃₂ 	5,98(d) (J=11)	5,06 (d)	Hc = 4,53 (s)		CDCl ₃

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Prontons vinyl: 5,3 - 7,0	$\text{CH}_3 = 1,75 \text{ (m)}$	CCl_4
$(\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{CH}_a$	4,3(m)(J=9,5)	6,02 (d)	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	3,99(d)(J=5)	au delà de 5,5	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	mult. entre 4,92 et 7,03		CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	mult. entre 4,9 et 6,5	$\text{OH} = 2,43$	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	mult. entre 4 et 7	$\text{CH}_3 = 1,22 \text{ (d)} \text{ (J=6)}$	CDCl_3

B I B L I O G R A P H I E

- (1) VAN DER SLEEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1902, 21, 211
- (2) LOBRUY DE BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1884, 4, 221
- (3) R. RAMBAUD, Bull. Soc. chim., 1934, [5], 1, 1318
- (4) R. FITTIG, Ber., 1896, 29, 2583
- (5) R. FITTIG, SCHAAK, Ann. Chem., 1898, 299, 34
- (6) R. FITTIG, GEISLER, Ann. Chem., 208, 48
- (7) G. PEINE, Ber., 1884, 17, 2113
- (8) A. PINNER, Ber., 1884, 17, 2010
- (9) R. FITTIG, Ann. Chem., 1898, 299, 6
- (10) E. ERLENMEYER Jun., Ber., 1903, 36, 2529
- (11) J. BOUGAULT, Ann. Chim., 1908, [8], 14, 78
- (12) O. ACHMATOWICZ et M. LEPLAWY, Roczn. Chem., 1959, 33, 1349
(cf. C.A. 54, 13056 d)
- (13) C.A. COULSON et J. JACOB, J. chem. Soc., 1949, 2805
- (14) G.E. COATES et L.E. SUTTON, J. chem. Soc., 1942, 567
- (15) G. FAVINI et M. SIMONETTA, Theor. chim. Acta, 1963, 1, 294
- (16) G.W. WHELAND, J. am. chem. Soc., 1941, 63, 2025
- (17) H. MASSON, C.R. Acad. Sci., 1902, 135, 533
- (18) P. SABATIER et M. MURAT, C.R. Acad. Sci., 1912, 155, 385
- (19) V. LEVY, Thèse Ing.-docteur n° 568 Paris (1958)
- (20) K. ZIEGLER, H. GRABBE et F. ULRICH, Ber., 1924, 57, 1983
- (21) F. STRAUSS et M. EHRENSTEIN, Liebigs Ann., 1925, 442, 109
- (22) K. ZIEGLER, K. RICHTER et B. SCHNELL, Ann. Chem., 1925, 443, 179
- (23) H. NORMANT et P. MAITTE, Bull. Soc. chim., 1956, 951
- (24) P. LIPP, J. BUCHKREMER et H. SEELES, Ann. Chem., 1932, 499, 1
- (25) T. HOLM, Acta chem. scand., 1963, 17, n° 9

- (26) G.R. HUSK, Doctoral dissertation, University of Michigan, 1964
- (27) B. GOFFINET, Thèse docteur-ingénieur, Paris (1953)
- (28) D.W. JONES, J. chem. Soc., 1966, 1026
- (29) D. REWICKI, Ber., 1966, 99, 392
- (30) H. STAUDINGER, Ber., 1909, 42, 4258
- (31) I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, J.T. Mc COMBIE, B.C.L. WEEDON et E.A. BRAUDE, J. chem. Soc., 1945, 84
- (32) I.N. NAZAROV et L.B. FISCHER, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1948, 427
- (33) J.M. SHACKELFORD et L.H. SCHWARTZMANN, J. org. Chem., 1962 27, 1047
- (34) E.A. BRAUDE et C.J. TIMMONS, J. chem. Soc., 1950, 2007
- (35) S. MISUMI et M. NAKAGAWA, Bull. chem. Soc. Jap., 1963, 36, 399
- (36) G.F. WOODS et H. SANDERS, J. am. chem. Soc., 1947, 69, 2926
- (37) G.F. HENNION et B.R. FLECK, J. am. chem. Soc., 1955, 57, 3253
- (38) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 150
- (39) M. APPARU et R. GLENAT, Bull. Soc. chim., 1968, 1106
- (40) K. MEYER et K. SCHUSTER, Ber., 1922, 55, 819
- (41) E.R.H. JONES et J.T. Mc COMBIE, J. chem. Soc., 1942, 733
- (42) K.N. CAMPBELL, B.N. CAMPBELL et L.T. EBY, J. am. chem. Soc., 1938, 60, 2882
- (43) IRSCOT, Infrared structural correlation tables, Heyden and son, LONDON, table 4
- (44) V.D. MUCKE, G. GEPPERT et L. KIPKE, J. prakt. Chem., 1959, 9 16-23
- (45) G. DOUHERET, Bull. Soc. chim., 1968, n° 4, 316
- (46) J. BOLARD, C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 4388
- (47) St. C. FLETT, J. chem. Soc., 1951, 962
- (48) R. VESSIERE, Thèse doctorat, Clermont-Ferrand (1958)
- (49) KOHLER et JOHNSTIN, Am. Chem. J., 33 p. 35 (Chem. Zbl. 1905, I p. 525)
- (50) H. RUPE et E. BUSOLT, Ber., 1907, 40, 4539

- (51) M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard reactions of nonmetallic substances p. 1133 Prentice-Hall, New-York 1954
- (52) P.G. STEVENS, J. am. chem. Soc., 1934, 56, 1425
- (53) F.C. WITHMORE et G.W. PEDLOW, J. am. chem. Soc., 1941, 63, 758
- (54) R. MIRAVALLS et A. JACOT-GUILLARMOD, Helv. chim. Acta, 1966, 49, 2313
- (55) R. LESPIEAU et R. LOMBARD, C.R. Acad. Sci., 1934, 198, 2179 ; Bull. Soc. chim. 1935 [5], 2, 369
- (56) E.R.H. JONES, L. SKATTEBOL et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1956, 4765
- (57) E.R.H. JONES et J.T. Mc COMBIE, J. chem. Soc., 1942, 733
- (58) E.A. BRAUDE et J.A. COLES, J. chem. Soc., 1951, 2078
- (59) H. NORMANT, C.R. Acad. Sci., 1954, 239, 1510
- (60) H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1957, 728
- (61) K.E. HARWELL et L.F. HATCH, J. am. chem. Soc., 1955, 77, 1682
- (62) M.T. ROGERS, J. am. chem. Soc., 1947, 69, 1243
- (63) G. CHAVANNE, C.R. Acad. Sci., 1914, 158, 1698
- (64) Organic Syntheses, Vol. VI p. 32, WILEY and sons (1926)
- (65) R.C. ELDERFIELD et T.P. KING, J. am. chem. Soc., 1954, 76, 5444
- (66) C. JUTZ, Ber., 1958, 91, 1867
- (67) A. VALEUR, Bull. Soc. chim., 1903, 29, 687
- (68) B. CHEMINAT et G. GUILLAUMET, résultats non publiés.
- (69) G.A. RUSSEL, E.G. JANZEN et E.T. STROM, J. am. chem. Soc., 1964, 86, 1807
- (70) W.E. BACHMANN, J. am. chem. Soc., 1931, 53, 2758
- (71) G.W. WITTIG et H. KOSACK, Ann. Chem., 1937, 529, 167
- (72) D.W. JONES, J. chem. Soc., 1966, 11
- (73) V. GOLD, B.M.V. HAWES et F.L. TYE, J. chem. Soc., 1952, 2167
- (74) V. GOLD et F.L. TYE, J. chem. Soc., 1952, 2172
- (75) G.A. CLAH, M.B. COMISAROW, C.A. CUPAS, Ch. U. PITTMAN Jr., J. am. chem. Soc., 1965, 87, 2997

- (76) G.A. OLAH, Ch. U. PITTMAN Jr., J. am. chem.Soc., 1965, 87, 3507
- (77) G.A. OLAH, Ch. U. PITTMAN Jr., E. NAMANWORTH et M.B. COMISAROW J. am. chem. Soc., 1966, 88, 4311
- (78) H. CHERADAME et G. MAVEL, Ann. Chim., 1966, t. 1, 449-460
- (79) N. NESMEYANOV, A.E. BORISOV et N.V. NOVIKOVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R, 1958, 119, 712
- (80) B.N. DASHKEWICH, Ukrain. Khim. Zhur., 1955, 21, 335
- (81) D.F. KOSTER et A. DANTI, J. phys. Chem., 1965, 69 (2), 486
- (82) J.G. MARTIN et R.K. HILL, Chem. Rev., 1961, 61, 537
- (83) D. CRAIG, J.J. SHIPMAN, et R.B. FOWLER, J. am. chem. Soc., 1961, 83, 2885
- (84) T.L. JACOBS, D. DANKNER et S. SINGER, Tetrahedron, 1964, 20, 2177
- (85) A. ROEDIG et H. NIEDENBRUCK, Ber., 1957, 90, 673
- (86) T. NAGASE, Sci. Papers Inst. Phys. chem. Res., 1961, 55, 165 (cf. C.A. 1962, II, 13648)
- (87) P.D. LANDOR et S.R. LANDOR, J. chem. Soc., 1963, 2707
- (88) F. BERGMANN, S. ISRAELASHVILI et D. GOTTLIES, J. chem. Soc., 1952, 2522 et 1953, 1070
- (89) H.C. BARANY, E.A. BRAUDE et J.A. COLES, J. chem. Soc., 1951, 2093
- (90) Ch. PREVOST, Ph. MIGINIAC et M. FRANCOIS, C.R. Acad. Sci., 1966, 262, 488
- (91) E.A. BRAUDE et E.R.H. JONES, J. chem. Soc., 1946, 122
- (92) Brevet U.S.A. 2798 888 (1957)
- (93) R.D. SCHWARTZ, Uni. Microfilms, Ann. Arbor L.C. Card N° Mic 61-592
- (94) K. ZIEGLER, H. GRABBE et F. ULRICH, Ber., 1924, 57 B, 1986
- (95) C. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, Bull. Soc. chim., 1934, 267
- (96) A.M. WEIDLER, Acta chem. scand., 1963, 17, 2724
- (97) H. CHRISTOL, F. PLENAT et C.F. HUEBNER, Bull. Soc. chim., 1964, 2640

- (98) A.M. WEIDLER, B. MATHIASSEN et G. BERGSON, Ark. för Kemi, 1963, 187
- (99) C.F. KOELSK et P.R. JOHNSON, J. am. chem. Soc., 1943, 65, 567
- (100) B. WEINSTEIN, J. org. Chem., 1961, 26, 4161
- (101) O. BLUM-BERGMANN, Ann. Chem., 1931, 492, 279
- (102) E. BERGMANN et H. TAUBADEL, Ber., 1932, 65, 463
- (103) H. STOBBE et E. FARBER, Ber., 1924, 57 (II), 1838
- (104) E.P. KOHLER, Am. chem. J., 1903, 29, 352
- (105) E.P. KOHLER, Am. chem. J., 1904, 31, 642
- (106) M. TIFFENEAU, Bull. Soc. chim., 1907, 1, 1209
- (107) Ch. PREVOST, Ann. Chim., 1928, 10, 147
- (108) I. ROBERTS et H. UREY, J. am. chem. Soc., 1938, 60, 2391
- (109) C.L. AREUS et J. KENYON, J. chem. Soc., 1938, 312
- (110) F. CASERIO, Ph. D. Thesis, University of California at Los Angeles (~~1954~~)
- (111) D. BARNARD et L. BATEMAN, J. chem. Soc., 1950, 926
- (112) I.D. WEBB et W.G. YOUNG, J. am. chem. Soc., 1951, 73, 777
- (113) R.H. DE WOLFE et W.G. YOUNG, Chem. Rev., 1956, 56, 753
- (114) H. MARTIN, Thèse et Ch. PREVOST, H. MARTIN, C.R. Acad. Sci., 1948, 226, 1626
- (115) Ch. PREVOST et R. BOYER, Bull. Soc. chim., 1949, 782
- (116) Ch. PREVOST et E. SINGER, Bull. Soc. chim., 1950, 1068
- (117) A. KIRRMANN et R. SCHMITZ, Bull. Soc. chim., 1950, 429
- (118) Ch. PREVOST, H. MARTIN et R. BOYER, Bull. Soc. chim., 1949, 361
- (119) F. TODA et H. TANI, Bull. chem. Soc. Jap., 1964, 37, n° 7, 915
- (120) I. ELPHIMOFF-FELKIN et J. HUET, Tetr. Letters, 1966, n° 18 1933
- (121) I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER, Bull. Soc. chim. 1963, 448
- (122) J. HUET, Thèse 3 è cycle, n° 381, Orsay (1967)
- (123) G.W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry p. 98, J. Wiley and Sons, New-York 1955

- (124) E.A. BRAUDE, J. chem. Soc., 1945, 42, 105
- (125) American Petroleum Institute research; Ultraviolet Spectral data, n° 199
- (126) P. RAMART-LUCAS et P. AMAGAT, Bull. Soc. chim., 1932, 51, 108
- (127) K.F. BANGERT et V. BOEKELHEIDE, J. am. chem. Soc., 1964, 86, 1159
- (128) K. MIESCHER et J. SCHMIDLIN (Ciba), Helv. chim. Acta, 1947, 30, 1405-9
- (129) K. ZIEGLER et P. TIEMANN, Ber., 1922, 55, 3413
- (130) E.P. KOHLER et R.G. LARSEN, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1448
- (131) J. GLINKA, Roczn. Chem., 1965, 39, 885 (cf. C.A. 1966, 3470 f)
- (132) W.D. PHILLIPS, Annals of the New-York Academy of Sciences, 1958, 70, 817
- (133) F. NERDEL et H. RACHEL, Ber., 1956, 89, 671
- (134) G. DARZENS, C.R. Acad. Sci., 1911, 152, 1314
- (135) D. et P. GAUTIER, Bull. Soc. chim., 1931, [4], 49, 665

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION		p. 1
PREMIERE PARTIE		
	Chapitre 1. Alcools diphényl-allyliques	p. 5
	Chapitre 2. Comportement des alcools $\text{O}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$ en milieu acide.	p. 17
	Chapitre 3. Synthèse de dérivés indéniques à partir d'alcools α -éthyléniques β,β -diphénylés.	p. 36
	Chapitre 4. Comportement des alcools $\text{O}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$ en milieu basique	p. 41
	Chapitre 5. Réactions de substitution nucléophile	p. 44
	Chapitre 6. Spectres ultraviolets	p. 58
	Tableaux récapitulatifs 1, 2, 3 et 4.	p. 62
CONCLUSION		p. 66
PARTIE EXPERIMENTALE		
	Chapitre I. Préparations	p. 68
	Chapitre II. Réactions des alcools en milieu acide	p. 88
	Chapitre III Réactions des alcools en milieu basique	p. 93
	Chapitre IV. Action du brome	p. 97
	Chapitre V. Substitutions nucléophiles	p. 98
	Tableau n° V : Spectres U.V.	P. 108
	Tableau n° VI : Spectres R.M.N.	p. 111
BIBLIOGRAPHIE		

Série : E

N° : 116

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 5 Novembre 1969.

Le Doyen, *Président de l'Université*
de Clermont-Ferrand



R. KORNBLUM

J. SAUREL



